Zur Kenntnis des Xylans

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Egon Scholz
aus Guhrau (Schlesien)

Berichterstatter:
Professor Dr. Walter Hückel

Mitberichterstatter:
Dr. phil. habil. Walter Voß

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1938

Spezialbetrieb für Dissertationsdruck von Robert Noske in Borna-Leipzig
1939

*45372

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542706_0051

Für die vielseitigen Anregungen und die stete Hilfsbereitschaft bei der Ausführung meiner Arbeit sage ich

Herrn Dr. phil. habil. W. Voß

meinen herzlichsten Dank.

Inhalt.

A. Theoretischer Teil.

Seite

I. Die Gewinnung des α-Methylglykosids der d-Glukuronsäure . . . 1
II. Über das leicht-lösliche und schwer-lösliche Xylan 11

B. Experimenteller Teil.

I. Gewinnung von α-l-Methyl-d-glukuronsäure 27
1. Darstellung von Saponin aus getrocknetem Rübenschaum . . 27
2. Versuche, das Saponin kristallin zu erhalten 30
3. Die Spaltung des Saponins durch Alkoholyse 31
4. Darstellung und Identifizierung der Oleanolsäure 32
5. Die Aufarbeitung des Zuckerteiles und die Darstellung des Brucinsalzes der l-Methyl-d-glukuronsäure 34
II. Über das l. l. und s. l. Xylan 37
1. Die Darstellung von Skelettsubstanzen 37
2. Gewinnung, Reinigung und Charakterisierung von Xylanen . 38
3. Drehung des l. l. Xylans in Natronlauge verschiedener Konzentration 43
4. Die Spaltung der Xylane durch Alkoholyse 44
5. Gewinnung der Ba-Salze der Uronsäuren 44
6. Gewinnung der freien Methoxyuronsäuren 45
7. Darstellung des Brucinsalzes 46
8. Identifizierung von l-Arabinose im l. l. und s. l. Xylan . . . 47
9. Quantitative und qualitative Bestimmung der Arabinose im l. l. Xylan 50
10. Die stufenweise Hydrolyse des s. l. Xylans 50

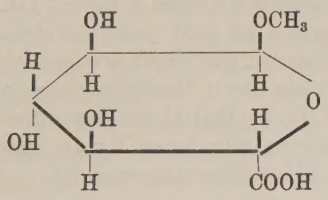
A. Theoretischer Teil.

Bei Untersuchungen von W. Voß und Mitarbeitern[1]) über den Aufbau von jungen hochverholzten Zellwänden sind Anteile isoliert worden, an deren Aufbau Uronsäuren bzw. uronsäurehaltige Komplexe beteiligt sind. Über diese Anteile — im wesentlichen sind es die sogenannten Xylane — wird an anderer Stelle der Arbeit berichtet werden. Als Arbeitshypothese wurde wegen der Vergesellschaftung des Xylans mit der aus d-Glukose aufgebauten Zellulose angenommen, daß d-Glukuronsäure am Aufbau dieser Zellulosebegleitstoffe beteiligt ist. Aus später zu erörternden Gründen sollte deren Isolierung als α-Methylglykosid vorgenommen werden. Deshalb mußte zum Vergleich die α-l-Methyl-d-glukuronsäure dargestellt werden.

I. Teil.

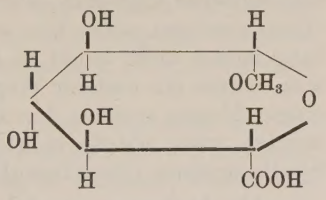
Die Gewinnung des α-Methylglykosids der d-Glukuronsäure.

α-l-Methyl-d-glukuronsäure



$C_7H_{12}O_7$

β-l-Methyl-d-glukuronsäure



Die chemische Literatur weist bislang nur eine einzige Arbeit über die Methylglykoside der Glukuronsäure auf. Es gelang Kazimierz Smolenski[2]), durch Oxydation von Methylglukosid mit H_2O_2 unter Verwendung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd als Kata-

[1]) A. **534**, 95—209 (1938).
[2]) Roczniki Chemji. **3**, 153—164 (1922).

lysator l-Methylglukuronsäure zu erhalten. Er fällte die Säure aus ihrer Lösung in Wasser mit basischem Bleiacetat und Barythydrat als basisches Salz, zerlegte dieses mit H_2S und gewann aus Wasser-Alkohol das Brucinsalz der l-Methoxyglukuronsäure. Es ist anzunehmen, daß er, ausgehend von α-Methylglukosid, die α-l-Methoxysäure erhalten hat. Er entscheidet darüber nicht. Da ihn die russischen Revolutionswirren daran hinderten, irgendwelche Analysen und Konstanten des Brucinsalzes zu bestimmen, und er auch keine kristallisierte Säure erhalten hat, kann seine Arbeit nicht zum Zwecke des Vergleichs herangezogen werden.

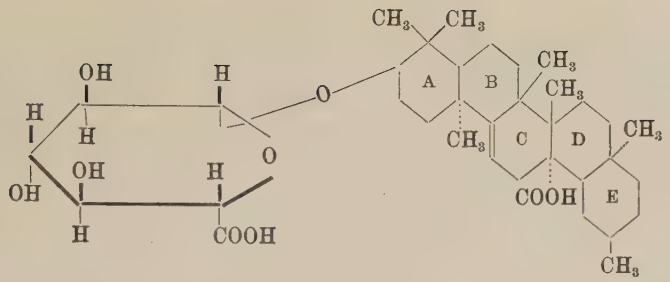
Eine Arbeit, in der S. Lifszycowna dasselbe Thema 1915 an der Technischen Hochschule zu Petersburg behandelte, ist höchstwahrscheinlich verloren gegangen; denn eine Veröffentlichung oder ein Referat ist in der Literatur nicht zu finden. Einzig K. Smolenski in Warschau besitzt heute noch einige Notizen[2]): Nach diesen spaltete S. Lifszycowna das Saponin der Zuckerrübe mit wäßriger methylalkoholischer Salzsäure. Den dabei erhaltenen Methylester der l-Methyl-d-glukuronsäure — es bleibt unbekannt, ob er kristallin vorlag — verseifte sie durch Erhitzen mit Barythydrat. Aus alkoholischer Lösung konnte das Brucinsalz der l-Methoxysäure kristallin dargestellt werden. „Die Analysen und Reaktionen stimmten mit der Theorie überein" besagen die Notizen Smolenskis. Werte von Konstanten und Analysen fehlen auch hier gänzlich.

Von Glykosiden der Hexuronsäuren sind bisher nur die α- und β-Methylglykoside der Galakturonsäure dargestellt worden[3]). Bei deren Herstellung aus Galaktose mit Dimethylsulfit und methylalkoholischer Salzsäure entstand ein Gemisch der α- und β-Form. Da Glukuronsäure selbst nur schwer zugänglich ist und eine Darstellung beider nicht leicht zu trennenden Formen gar nicht erwünscht war, mußte ein anderer Weg zur Gewinnung des α-Methylglykosids eingeschlagen werden. Aus Gründen, auf die in Teil II eingegangen werden wird, wurde in gleichem Verfahren wie beim Xylan zur Spaltung eines Uronsäureglykosides die Alkoholyse angewendet.

Als Ausgangsmaterial diente das saure Saponin der Zuckerrübe, das eine Verbindung der Oleanolsäure $C_{30}H_{48}O_3$ mit d-Glukuronsäure $C_6H_{10}O_7$ darstellt, bei der in β-glukosidischer Verknüpfung eine Sauerstoffbrücke das aldehydische C-Atom der Glukuronsäure mit der Oleanolsäure verbindet[4]).

---

[3]) F. Ehrlich u. R. Guttmann. B. 66, 220 (1933).
[4]) Ruzicka. Ang. Chem. 1938. 51, 5.



$C_{36}H_{56}O_9$

Die Zuckerfabrik Maltsch lieferte freundlicherweise getrocknete Rübenschnitzel, die nach einer Vorschrift von K. Rehorst[5]) aufgearbeitet wurden. Als Saponin konnten aus 22,4 kg Schnitzeln nur 17 g eines zähen, dunkelbraunen Sirups isoliert werden, die einen Laktongehalt von 17,38% aufwiesen. Die Bestimmung des Uronsäurelaktons erfolgte nach dem Halbmikroverfahren von W. Voß und J. Pfirschke[6]), das sich an die Methode der CO_2-Abspaltung nach Lefevre anlehnt.

An dieser Stelle sei auf folgende Beobachtung an der Apparatur hingewiesen: Wenn das zur Absperrung der Zersetzungsflüssigkeit dienende Paraffin nicht rein ist, dann verbraucht dieses bei der Temperatur der siedenden Zinkchlorid-Lösung unter Braunfärbung Luftsauerstoff. In diesem Falle fülle man die Apparatur vor der Bestimmung mit Kohlensäure, was sich mit Hilfe eines Hahnes mit angesetztem Kapillarrohr leicht erreichen läßt, und bestimme zur Sicherheit den Blindwert der Apparatur.

Der theoretische Gehalt an Glukuronsäurelakton $C_6H_8O_6$ eines einheitlichen Rübensaponins der auf S. 3 angeführten Formel beträgt 27,85%. Demnach erwies sich die Aufarbeitung der Trockenschnitzel nicht als der geeignete Weg, ausreichende Mengen Saponin zu gewinnen.

Eine charakteristische Eigenschaft aller Saponine ist die Fähigkeit, in wäßriger Lösung stark zu schäumen. Vorhandener Schaum bedeutet immer eine Anreicherung an Saponin, wie man ja auch diese Anreicherung benutzt, um Saponine nachzuweisen[7]). Die Zuckerfabrik Maltsch stellte 3,5 kg völlig getrockneten Schaum vom Rücknahmewasser zur Verfügung[+]).

---

[5]) B. **62**, 525—26 (1929).
[6]) B. **70**, 631—34 (1937).
[7]) L. Kofler. Die Saponine. (Springer. 1927.)
[+]) An dieser Stelle sei der Leitung der Zuckerfabrik Maltsch für die freundliche Überlassung von Schnitzeln sowie für die mühevolle Trocknung der großen Schaummengen herzlich gedankt.

Es mußte nun ein Weg gefunden werden, den Schaum erschöpfend zu extrahieren.

a) Bei einer Behandlung mit wäßrigem Ammoniak und Alkohol konnten 19% des Schaumes in Lösung gebracht werden. Das daraus isolierte Rohsaponin zeigte Laktonwerte von 20—30% und einen Aschegehalt von 4—8%. Da K. Smolenski ein in Wasser leicht lösliches Ammonsalz des Saponins beschreibt[8]), wurde an dieser Stelle versucht, bei der Behandlung mit Ammoniak ein Ammonsalz zu gewinnen. Das Ammonsalz der Formel $C_{36}H_{55}O_9 \cdot NH_4$ fordert einen theoretischen Stickstoffgehalt von 2,16%. Gefunden wurde 0,16% Stickstoff. Ein Ammonsalz war hierbei also nicht zu erhalten.

b) Eine Behandlung mit 96%igem Alkohol (nach einem Vorschlag von K. Andrlik)[9]). Die Heißextraktion ergab eine Ausbeute von 14,3% Rohsaponin in Gestalt eines gelben Sirups, der 2,4% Asche und 7,1% Lakton enthielt.

c) Eine Behandlung mit Natronlauge[5])[10]) lieferte bei Zimmertemperatur 27,2% des Schaumes als Rohsaponin mit einem Aschegehalt von 8—14% und einem Laktongehalt von 9—31,4%.

d) Einwirkung von wäßriger alkoholischer Natronlauge. Dabei fiel ein Rohsaponin von 30% Asche an, wodurch sich diese Aufbereitungsart als ungeeignet erwies.

e) Eine Behandlung des Schaumes mit einer Sodalösung[11]), die eine der in Versuch c) verwendeten Natronlauge äquivalente Natriummenge enthielt, ergab nur halb soviel Rohsaponin wie die Natronlauge.

Die fünf Versuche zeigten deutlich, daß sich die Behandlung mit Natronlauge (Versuch c) als die günstigste Methode erwies, Rohsaponin zu isolieren.

Die Beschreibung des experimentellen Teiles und die Tabelle S. 6 geben ein Bild vom Gang der Aufbereitung. Es konnten 224 g eines hellgelben Saponins mit 2,06% Asche und 35,5% Uronsäurelakton gewonnen werden. Der etwa 8% über dem theoretischen Wert für ein einheitliches Saponin liegende Laktonwert zeigte an, daß kein der Formel entsprechendes Saponin vorlag. Mit van der Haar[12]) wird deshalb angenommen, daß im Zuckerrübensaponin

---

[8]) C. 1936. I, 2357.
[9]) Ztschr. f. Zuckerind. Böhmens **41**, 343 ff.
[10]) Andrlik u. Votocek. C. 1898. I. 621.
[11]) R. Kobert. C. 1914. I. 1962.
[12]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. **46**, 775—98 (1927).

ein Gemisch von Saponinen vorliegt, welches man in Präparaten ohne weiteres nicht formelmäßig erfassen kann. Der hohe Uronsäuregehalt deutet auf Anteile aus 1 Mol Aglukon und 2 Mol Glukuronsäure hin.

Das erhaltene Saponin zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt von 205—206° (k.), der von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig war. Van der Haar[12]) gibt 206°, Rehorst[13]) 211—216°, Smolenski[14]) 214—216° bei raschem Erhitzen und Zersetzung bei 200° an.

Die spezifische Drehung in Methanol belief sich auf $[\alpha]_D^{20} = +25{,}6°$. F. Schulz[15]) fand in Alkohol $[\alpha]_D = +24{,}5°$, Smolenski[14]) + 21° bis 24,9° und Rehorst[13]) + 29,5—34,1°. Auch diese schwankenden Werte der Konstanten des Schmelzpunktes und der Drehung stützen die Annahme, daß im dargestellten Zuckerrübensaponin kein einheitliches Produkt vorliegt.

Eine Mitteilung Smolenskis[16]), das Zuckerrübensaponin kristallin erhalten zu haben, gab den Anlaß, Kristallisationsversuche zu machen. Es gelang aber weder aus Eisessig noch aus Alkohol, ein Saponin von deutlicher kristalliner Struktur darzustellen. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine uneinheitliche Zusammensetzung des Rübensaponins.

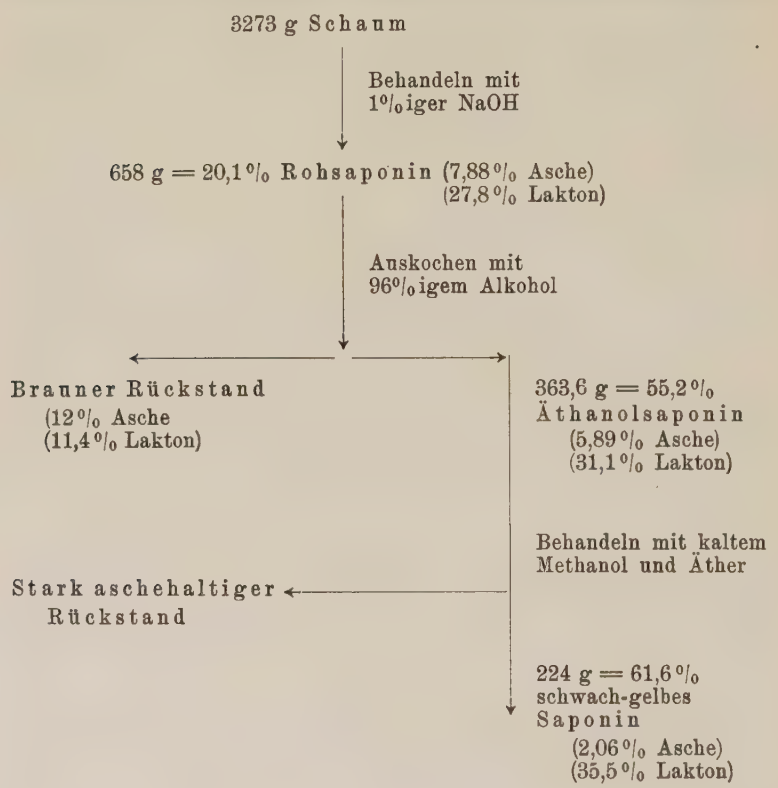
Um den Aschegehalt des Saponins (2,06%) herabzudrücken, wurde etwas Äthanolsaponin mit 5,89% Asche (Tabelle S. 6) der Dialyse gegen fließendes Wasser unterworfen. Nach 8 h betrug der Gehalt an Asche 1%, doch belief sich dabei der Substanzverlust auf 24%, sodaß von einer Reinigung des Saponins mit Hilfe der Dialyse Abstand genommen wurde.

Es galt bisher für äußerst schwierig, Saponine völlig zu spalten. „Nach unseren bisherigen Erfahrungen an verschiedenen Saponinen sind alle diejenigen schwer hydrolysierbar, die Glukuron- oder Galakturonsäure-Glykoside sind“ (A. Winterstein[17])). Die Hydrolyse dauerte Tage und Wochen, und schließlich betrug die Ausbeute nur 30—40% der Zuckerkomponente. Ging man mit der Temperatur zu hoch oder arbeitete man gar im Autoklaven, dann wurde der Zuckerteil meist sehr stark angegriffen und mehr oder weniger zerstört. Rehorst[5]) hydrolysierte sein Rübensaponin etwa 210 h mit verdünnter Schwefelsäure bei durchschnittlich 100° und

[13]) B. **62**, 526—27 (1929).
[14]) H. **71**, 266—69 (1911).
[15]) C. 1917. I, 39.
[16]) C. 1936. I, 2357.
[17]) Untersuchungen in der Saponinreihe. H. **199**, 62.

Tabelle Nr. 1.

Übersicht über die Gewinnung von Saponin aus getrocknetem Schaum.



wechselte 17 mal die schwefelsauren Lösungen, um den Zucker zu schonen. Trotzdem gelang es ihm nur, 34% der Glukuronsäure als Sirup zu isolieren.

Hier zeigten sich die großen Vorteile der Alkoholyse mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure. Die bei 40° und auch bei Zimmertemperatur durchgeführten Alkoholysen des Saponins brachten Ausbeuten von 56—80% an errechnetem l-Methyl-d-glukuronsäuremethylester, wobei die Alkoholyse bei Zimmertemperatur trotz längerer Einwirkung die ungünstigste Ausbeute von 56,5% aufwies.

Bei der durchgeführten Alkoholyse kristallisierte das Sapogenin in rosettenartig zusammenliegenden Nädelchen an der Flaschenwand aus. Es war anzunehmen, daß bei der Alkoholyse der Methylester der Oleanolsäure $C_{29}H_{47}O \cdot COOCH_3$ entstehen würde, dessen Schmelzpunkt bei 196—198° (k.) liegt[17])[18]). Im Gegensatz dazu lag der Schmelzpunkt der Nadeln aber bei 302° (k.), ein Wert, der dem Schmelzpunkt der Oleanolsäure doch sehr nahe kommt. Winterstein[17]) gibt 305—308° an, Kitasato[19]) 305°, Wedekind 304 bis 310° an. Zur weiteren Klärung der Frage, ob eine Veresterung stattgefunden hatte oder nicht, wurde ein amorpher Teil des Aglukons in das Azetylderivat[20]) übergeführt. Dabei mußte entweder die Azetylverbindung der freien Säure oder des Methylesters entstehen.

		Wedekind[20])	Kitasato[19])	Kuwada[21])	Winterstein[22])
Azetyloleanolsäure	Schmelzpunkt	268°		263—265°	264—266°
	Spez. Drehung in $CHCl_3$	+74,5°			
Azetyloleanolsäure-methylester	Schmelzpunkt	220°	217—219°		
	Spez. Drehung in $CHCl_3$	+69,2°	+69°		

Erhalten wurde eine Azetylverbindung, die in farblosen Nadeln kristallisierte und folgende Konstanten aufweis:

Schmelzpunkt: 262—263°

$[\alpha]_D^{20}$ in $CHCl_3$: +74,7°.

Damit konnte bewiesen werden, daß bei der Alkoholyse eine Veresterung der Oleanolsäure nicht stattgefunden hatte. Auch durch 18stündiges Kochen mit 5%iger methylalkoholischer Salzsäure gelang es nicht, eine Veresterung herbeizuführen. Die Oleanolsäure blieb dabei unverändert. Tatsächlich ist es nur mit Diazomethan oder in schlechter Ausbeute mit siedendem Dimethylsulfat möglich, den Ester herzustellen, der, einmal dargestellt, beim Kochen mit methanolischer Kalilauge auch nach einer halben Stunde noch

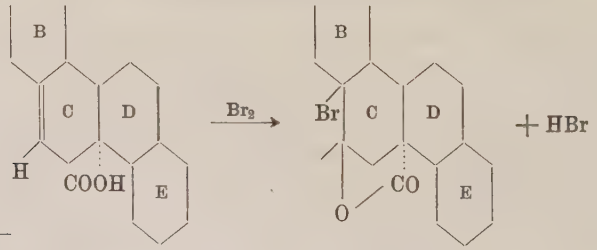
[18]) Jakobs u. Fleck, Journ. biol. Chem. **96**, 341—54.
[19]) C. 1932. II, 1788.
[20]) H. **195**, 132—38.
[21]) C. 1933. II, 2142.
[22]) H. **211**, 518.

nicht verseift wird [12]). Man darf daher annehmen, daß in dem pentazyklischen Molekül der Oleanolsäure die Karboxylgruppe dergestalt eingebaut ist, daß sie in der Reaktion behindert ist. Bei der ebenfalls pentazyklisch gebauten Glyzyrrhetinsäure vollzieht sich die Esterbildung bei der Alkoholyse ohne Schwierigkeiten [23]). Die Verseifung des Azetylderivates zur Oleanolsäure mit methylalkoholischer Kalilauge [20]) ging glatt vonstatten. Die Oleanolsäure kristallisierte in weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 303° (k.) nach vorherigem Sintern. Die spezifische Drehung in Chloroform betrug $[\alpha]_D^{20} = +78{,}9°$.

Rehorst [24])	$[\alpha]_D^{20} = +78{,}8°$	in Alkohol
Wedekind [20])	$[\alpha]_D^{17} = +77{,}4°$	in Chloroform
Jakobs [18])	$[\alpha]_D^{24} = +79°$	in Chloroform

Als charakteristisches und zur weiteren Identifizierung der Oleanolsäure geeignetes Derivat wurde noch das Monobromlakton hergestellt. Die Bildung dieses Laktons lieferte Winterstein [25]) den indirekten Beweis der Anwesenheit einer Doppelbindung in der Oleanolsäure. Bei β-γ- und γ-δ-ungesättigten Säuren erfolgt unter der Einwirkung von Halogenen nicht eine Anlagerung von 2 Halogenatomen an die Doppelbindung, sondern es vollzieht sich unter Anlagerung von einem Halogenatom an die Doppelbindung eine Laktonisierung der Carboxylgruppe zu einem γ-Lakton, wobei Halogenwasserstoff entsteht. Hjelt [26]) 1882; Bougault [28]) 1906; Wislicenus [27]) 1896.

Z. B. entsteht nach Hjelt aus Diallylmalonsäure bei der Einwirkung von Brom ein neutrales dibromiertes γ-Dilakton.



[23]) B. **70**, 131 ff.
[24]) B. **62**, 530.
[25]) H. **199**, 47 ff. (1931).
[26]) A. **216**, 61.
[27]) B. **29**, 2601.
[28]) C. r. Acad. Sci. **139**, 864; **143**, 398; **146**, 140.

Es wurde ein Oleanolsäure-Monobromlakton $C_{30}H_{47}O_3Br$ dargestellt, das in farblosen Nadeln kristallisierte. Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 15,0%, einen Wert, der dem für das Bromlakton berechneten Bromgehalt von 14,9% entspricht. Der Schmelzpunkt liegt nach Winterstein bei 242,2—242,4° (k.). Gefunden wurde 242,5° (k.). Spezifische Drehung in Chloroform:

Gefunden: $[\alpha]_D^{20} = +63{,}6°$.

Winterstein: $[\alpha]_D^{19} = +63{,}6°$.

Die Darstellung der freien Oleanolsäure, der Azetylverbindung und des Bromlaktons bewies einwandfrei, daß das aus dem Schaum des Rücknahmewassers gewonnene Saponin identisch war mit dem von Rehorst aus Rübenschnitzeln, von van der Haar aus den Absatzgruben, von Smolenski aus dem Diffusionsrohsaft isolierten Saponin, welches immer Oleanolsäure als Aglukon enthält.

Die bei der Alkoholyse glykosidifizierte und veresterte Glukuronsäure wurde als Sirup isoliert. Daß darin wirklich der α-Ester vorlag — die Gründe zur Bildung der α-Form sind im Teil II aufgeführt — bewies eine Umlagerung unter Druck, die bei 100° durchgeführt wurde. Es mußte sich dann das Gleichgewicht auf die Seite des niedriger drehenden β-Esters verschieben, und wirklich sank die Drehung der Lösung nach 18 h von +7,18° auf +2,89° und blieb dann konstant. Dieses Gemisch der Ester war, wie vorauszuschen, nicht zur Kristallisation zu bringen.

Der Zuckersirup kristallisierte nicht. Wenige Kristalle, die sich nach wochenlangem Stehen ausschieden, konnten als Kochsalzkristalle erkannt werden. Der Sirup mußte deshalb einer Reinigung unterworfen werden. Es war möglich, durch Aufschlämmen in kaltem Azeton den Zuckersirup in einen stark aschehaltigen und in einen praktisch aschefreien Anteil zu zerlegen, und zwar lieferte der unreine Sirup von der spezifischen Drehung +61° 14,6% eines azetonunlöslichen festen Produktes mit einem Aschegehalt von 29,5% und einer spezifischen Drehung von +93,5° und einen reinen, azetonlöslichen Sirup von der spezifischen Drehung +56,5°. Der gut getrocknete azetonlösliche Sirup zeigte einen Methoxylgehalt von 28,2%, der mit dem für einen l-Methyl-d-glukuronsäuremethylester berechneten Methoxylgehalt von 27,9% gut übereinstimmt. Versuche, den Methylester aus Essigester oder Methanol-Äther kristallisiert zu erhalten, blieben erfolglos.

Mit kalt gesättigtem Barytwasser wurde ein Teil des Esters verseift und in das Bariumsalz der α-l-Methyl-d-glukuronsäure

übergeführt. Der Bariumgehalt der verschiedensten, getrennt voneinander dargestellten Salze zeigte Werte, die sämtlich erheblich über dem theoretischen Wert von 25,0% Ba für ein Salz $C_7H_{11}O_7 \cdot Ba \cdot O_7H_{11}C_7$ lagen. Dementsprechend erniedrigten sich die Prozentzahlen für Methoxyd und CO_2 (Laktongehalt).

Tabelle Nr. 2.

Analysenwerte	Ba	OCH_3 (in %)	CO_2
Berechnet:	25,0	11,3	15,9
Gefunden:	30,6		
	29,9	10,1	14,3
	31,4	9,4	
	31,7		
	31,6	11,2	
	32,2		
Aus Mutterlaugen gefällt	26,9	11,0	
	26,9		

Auch ein Versuch, aus der freien Methoxysäure mit einer unzureichenden Menge von Barythydrat das Ba-Salz herzustellen, führte zu einem Salz mit 31,2% Barium. Löste man das Salz in Wasser, dann reagierte die Lösung schwach alkalisch. Sie war niemals ganz klar, sondern immer ein wenig trübe, auch wenn das Salz aus klarer Lösung frisch gefällt wurde; es glückte deshalb nur ein einziges Mal, die spezifische Drehung in Wasser zu bestimmen. Sie betrug für ein Produkt von 30,6% Barium $+50^\circ$. Bei anderen Versuchen war die Opaleszenz der Lösung so stark, daß eine Bestimmung der Drehung nicht möglich war.

Die Erklärung für das Auftreten der hohen Bariumwerte ist darin zu suchen, daß sich ein basisches Bariumsalz gebildet hatte, welches sich auch durch Einleiten von CO_2 in der Wärme nicht mit sichtbarer Geschwindigkeit zersetzte. Nur eine Verbindung mit kleinerem Anion als einem Methoxyglukuronsäurerest konnte die hohen Bariumwerte verursachen. Das Vorhandensein basischer Bariumsalze der Glukuronsäure wurde schon von Thierfelder[29]) und Schmiedeberg und Meyer[30]) beobachtet. Mit Barytwasser erhielten sie eine Bariumverbindung der Glukuronsäure, deren Ana-

[29]) H. 11, 394.
[30]) H. 3, 437 ff.

lyse keine konstanten und brauchbaren Werte lieferte. Auch eine Behandlung mit CO_2 lieferte kein einheitliches Produkt.

Trotzdem die beiden letzten Werte der Tabelle S. 10 zeigten, daß sich durch fraktionierendes Fällen Produkte von niedrigerem Bariumgehalt gewinnen ließen, wurde von weiteren Versuchen, das Bariumsalz durch Umfällen zu reinigen, abgesehen. Die Substanzverluste waren zu groß, um die Reindarstellung des höchstwahrscheinlich amorphen Bariumsalzes rechtfertigen zu können.

Dagegen gelang die Darstellung eines Brucinsalzes der α-l-Methyl-d-glukuronsäure ohne Schwierigkeiten. Es kristallisierte in feinen Nädelchen und schmolz unter Zersetzung bei 184°. Die spezifische Drehung in Wasser betrug $[\alpha]_D^{22} = +2{,}9°$. Die Analyse gab genaue Werte für ein Brucinsalz mit 2 Mol Wasser. (Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen über P_2O_5 ließ auf 1 Mol Wasser als Konstitutionswasser schließen in Analogie mit dem Befund von Rehorst[31]) beim Brucinsalz der Glukuronsäure.) Die Drehung von + 2,9° bestätigte erneut die Anwesenheit des α-Methylglykosids; denn durch die Glykosidifizierung werden die aldehydischen OH-Gruppen, die sich in der freien Säure zum Gleichgewichte der α- und β-Form einstellen, festgelegt, so daß die Zerlegung in die hochdrehende α- und niedrigdrehende β-Form deutlich wird, wobei der Einfluß der Methoxylgruppe die Drehungsunterschiede noch verschärft.

Brucinsalz der d-Glukuronsäure (α-, β-Gemisch): — 15,1° (W.)
Brucinsalz der α-Methyl-d-glukuronsäure: + 2,9° (W.).

II. Teil.

Über das leicht-lösliche und schwer-lösliche Xylan.

Die ersten bedeutungsvollen Beiträge zur Kenntnis der Begleitstoffe der Zellulose lieferten Th. Thomson[32]) und B. Tollens[33]). Sie bezeichneten die mit Alkali extrahierbaren Substanzen aus Stroh und Buchen- und Kirschenholz als Holzgummi und fanden als einzigen Zucker bei der Hydrolyse d-Xylose. E. Heuser[34]) baute die Methoden zur Darstellung und Reinigung des Xylans (Cu-Xylan)

---

[31]) B. **62**, 633.
[32]) J. pr. Ch. **19** (II), 146 (1879).
[33]) A. **254**, 304 ff. (1889); A. **260**, 289 ff. (1890); B. **35**, 1437 (1902).
[34]) J. pr. Ch. **103**, 69—102 (1921/22); **104**, 259 (1922).

weiter aus und führte als Kriterium der Reinheit die Furfurolausbeute bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure ein. Bei der Hydrolyse fand er eine hochdrehende Zuckerlösung, wobei zum ersten Male die Vermutung auftauchte, es könnten neben Xylose noch stark drehende Substanzen dem Xylan beigemengt sein. W. N. Haworth[35]), der 1929 bei der Hydrolyse des Espartoxylans 93% der theoretischen Menge an Xylose erhielt und deshalb in Analogie zur Zellulose im Xylan eine Kette von β-Xylopyranose-Xylosemolekülen annahm, fand 1934 im Espartoxylan die l-Arabinose in furoider Form. W. Voß[36]) identifizierte l-Arabinose im s. l. Xylan von Pflaume und machte ihre Anwesenheit im s. l. Xylan von Kirsche, Buche und Walnuß wahrscheinlich. Als typische Eigenschaft der Xylane, wodurch sie sich deutlich von der Zellulose unterschieden, wurde ferner ihr Gehalt an Hexuronsäuren erkannt, der nach dem bereits erwähnten Verfahren von Voß und Pfirschke bestimmt wurde.

Das Ziel der Arbeit war, reine Xylane herzustellen, die anwesenden Uronsäuren möglichst schonend zu isolieren und zu charakterisieren, die l-Arabinose in den verschiedenen Xylanen zu identifizieren und auf diese Weise die bisherigen Kenntnisse über den Aufbau des Xylans weiter zu vertiefen.

Als Ausgangssubstanzen dienten hier wieder die jungen hochverholzten Samenschalen von wilden Sauerkirschen (1935), von Pflaumen aus Mitteldeutschland. Zum Aufschluß des Materials diente das von E. Schmidt[37]) ausgearbeitete Einstufenverfahren mit Chlordioxyd-Pyridin, bei dem eine 0,27%ige ClO_2-Lösung den Ligninanteil des Holzes oxydiert und chloriert, so daß er in wäßrigem Pyridin völlig in Lösung geht. Versuche von E. Schmidt[38]) haben den Beweis erbracht, daß Zellulose und die begleitenden Kohlehydrate von einer 0,27%igen ClO_2-Lösung nicht angegriffen werden. Staudinger[39]) hat mit Hilfe von Viskositätsmessungen festgestellt, daß Zellulose nur sehr langsam von ClO_2 abgebaut wird. Die beim Aufschluß mit ClO_2 anfallenden sogenannten „Skelettsubstanzen" waren pulverig und schneeweiß. Durch Extraktionen mit 0,2%iger Natronlauge[40]) wurde der Teil des Xylans in Lösung gebracht, den man als das leicht lösliche Xylan (l. l. Xylan) be-

---

[35]) Soc. **1929**, 1739; **1934**, 1922.
[36]) A. **534**, 135—61 (1938).
[37]) Cell. **12**, 201 (1931).
[38]) B. **54**, 1860 (1921).
[39]) Cell. **35**, 48 (1937).
[40]) E. Schmidt. Cell. **11**, 56.

zeichnet, während die darauffolgende Extraktion mit 5%iger Natronlauge, die einen Zusatz von 3% Kochsalz enthielt, das schwer lösliche Xylan (s. l. Xylan) von der Zellulose trennte. Die alkalischen Lösungen des Xylans wurden mit HCl neutralisiert und vorsichtig eingeengt. Mit der drei- bis vierfachen Menge Alkohol ließen sich dann die Xylane als stark aschehaltige Produkte ausfällen. Diese wurden der Elektrodialyse unterworfen. Dabei wurde nicht nur das in großen Mengen entstandene NaCl entfernt, sondern auch die Natriumverbindung des Xylans zersetzt, wobei das Xylan mit seinen jetzt freien Karboxylgruppen zur Anode wanderte und sich das s. l. Xylan als weiße Gallerte an der Membrane abschied. Die Löslichkeit des l. l. Xylans in Wasser ist erheblich größer, so daß in diesem Fall keine Abscheidung eintrat. Die elektrodialysierten, fast aschefreien Xylane ließen sich mit Alkohol ausfällen und bildeten im trockenen Zustande weiße pulverige Massen. Zur Charakterisierung der so erhaltenen Xylane diente ihr Drehungsvermögen in 2 n-NaOH und ihr Gehalt an Hexuronsäurelakton.

Tabelle Nr. 4.

	Drehung in 2 n-NaOH	Laktongehalt %
s. l. Xylan Kirsche (II)	$[\alpha]_D^{24} = -86{,}9^0$	18,5
s. l. Xylan Kirsche (VI)	$[\alpha]_D^{21} = -86{,}5^0$	18,5
s. l. Xylan Pflaume (IV)	$[\alpha]_D^{23} = -93{,}8^0$	15,5
s. l. Xylan Pflaume (III)	$[\alpha]_D^{22} = -93{,}3^0$	15,7
s. l. Xylan Pflaume (III)	$[\alpha]_D^{21} = -93{,}3^0$	16,7

Die Werte der Tabellen 4 und 5 sind auf wasser- und aschefreie Substanz umgerechnet. Bei Pflaume wurden die von Voß und Bauer[41]) angeführten Drehwerte erreicht, während bei Kirsche die Werte deutlich tiefer lagen. Da auch der Gehalt an Lakton Unterschiede zeigte, die außerhalb der Fehlergrenze lagen und da eine Verunreinigung des s. l. Xylans Kirsche durch l. l. Xylan bei der erschöpfenden Vorbehandlung mit 0,2%iger NaOH nicht in Frage kam, kann die Annahme gemacht werden, daß hier Unterschiede im Aufbau des s. l. Xylans von Kirsche und Pflaume zum Ausdruck

[41]) A. 534, 138 (1938).

kommen. Allerdings muß diese Behauptung noch durch größeres Tatsachenmaterial gestützt werden.

Es war auffallend, daß ältere, von Bauer hergestellte Präparate von s. l. Xylanen nach 1½ Jahren nicht mehr die damals gefundenen Drehwerte aufwiesen, sondern daß diese um etwa 3 bis 5% abgesunken waren. Parallel mit dieser Abnahme ging eine beträchtliche Zunahme des Wassergehaltes.

Tabelle Nr. 5.

	Ursprüngliche Werte		Werte nach 1½ Jahr	
	$[\alpha]_D$	H_2O-Gehalt	$[\alpha]_D$	H_2O-Gehalt
s. l. Xylan I	— 91,2°	4,02 %	— 88,8°	11,24 %
s. l. Xylan II	— 93,3°	3,35 %	— 89,2°	11,3 %

Es ist anzunehmen, daß die Zunahme des H_2O-Gehaltes nicht allein durch die hygroskopischen Eigenschaften des Xylans bedingt ist; eine Laktonbildung der Karboxylgruppen im Xylan vermag sowohl die Entstehung von Wasser als auch die durch Ringbildung nach der positiven Seite verschobene Drehungsänderung erklären. Durch Lösen in NaOH, Neutralisieren, Elektrodialyse und Ausfällen mit Alkohol ließ sich Substanz II ohne weiteres wieder in ein Präparat mit $[\alpha]_D = -92{,}5°$ und 4,97% H_2O verwandeln. Dagegen bestand nicht die Möglichkeit, das s. l. Xylan der Kirsche von Tabelle 4 durch Umfällen auf die 93er Drehungsstufe zu bringen. Die Drehung betrug nach dem Umfällen — 87,7°, ein Wert, der noch innerhalb der Fehlergrenze liegt, die man bei der Berechnung der Einwage auf wasser- und aschefreie Substanz unbedenklich zu ± 1% annehmen kann. Auch dieser vergebliche Versuch, die Drehung des Kirschxylans durch Umfällen zu ändern, macht die Annahme wahrscheinlich, Unterschiede im Aufbau von s. l. Xylan Kirsche und Pflaume zu sehen.

Ein letzter Befund soll die Betrachtungen über die Eigenschaften der s. l. Xylane abschließen. Ein s. l. Xylan Pflaume wurde in 5%iger NaOH klar gelöst und blieb 72 h bei Zimmertemperatur stehen. Es wurde dann aufgearbeitet, wie bei den Xylanen im Versuchsteil beschrieben, und zeigte danach nicht mehr die Fähigkeit, sich in 2n-NaOH zu lösen. Es blieb eine milchig trübe Lösung, die sich auch nach Tagen weder absetzte noch klärte. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist zur Zeit noch nicht möglich, wenn man nicht eine Einwirkung der NaOH in Betracht ziehen will.

Während die s. l. Xylane in 2n-NaOH farblose Lösungen bildeten, gingen die l. l. Xylane mit mehr oder weniger gelbroter Farbe in Lösung, trotzdem die Trockensubstanzen weiße Pulver darstellten. Es kam vor, daß sich beim Lösen in 2n-NaOH zur Bestimmung der Drehung die Farbe nach 24^h derart vertiefte, daß eine Ablesung nicht mehr möglich war. Hier war die Einwirkung des Alkalis, womöglich noch in Gegenwart von Luftsauerstoff, unverkennbar. Eine weitere Veränderung der Eigenschaften der l. l. Xylane fand bei der Elektrodialyse statt. Die l. l. Xylane zeigten vor der Elektrodialyse stets niedrigere Drehwerte und höhere Laktongehalte als die gereinigten Produkte. Auch Reinxylane zeigten keine einheitliche Zusammensetzung wie beim s. l. Xylan.

Tabelle Nr. 6.

	Vor der Elektrodialyse		Nach der Elektrodialyse	
	$[\alpha]_D$	Laktongehalt	$[\alpha]_D$	Laktongehalt
l. l. Xylan Kirsche (II)	—	—	— 65,5°	22,8
l. l. Xylan Kirsche (VI)	— 59,8°	32,2	— 62,6°	27,2
l. l. Xylan Pflaume (III)	—	—	— 61,8°	24,0
l. l. Xylan Pflaume (IV)	—	—	— 57,5°	23,1
l. l. Xylan Pflaume (V)	— 56,5°	24,8	— 66,1°	21,8

Deutlich ist die Abnahme der Drehung mit steigendem Laktongehalt. Weiter konnten bei der Fällung der l. l. Xylane mittels Alkohols durch Einengen der alkoholischen Lösungen geringe Substanzmengen isoliert werden, die sehr reich an Uronsäuren waren. Bei der Fällung des elektrodialysierten l. l. Xylans von Kirsche (VI) konnte eine Substanz gewonnen werden, die neben einem Gehalt an Uronsäurelakton von 32,5% eine Drehung von $[\alpha]_D = -45{,}6°$ aufwies. Auf dieselbe Weise gewann man beim l. l. Xylan Pflaume (III) ein Produkt mit 29,8% Lakton und einem Drehwert von $[\alpha]_D = -48{,}6°$. Es waren 10—20% des l. l. Xylans, die sich nach der Elektrodialyse mit Alkohol nicht mehr ausfällen ließen. Ein anderer Anteil, dessen Darstellung im experimentellen Teil beschrieben ist, zeigte einen Laktongehalt von 49,9%. Nach diesen Befunden scheint bei der Gewinnung des l. l. Xylans mit 0,2%iger NaOH eine polymere Uronsäure in Lösung zu gehen, die nur schwierig durch Umfällen und Dialyse von l. l. Xylan zu trennen

ist. E. Schmidt[42]) konnte aus der Skelettsubstanz der Rotbuche eine polymere Uronsäure als Anhydrosäure gewinnen. Er nahm als einzige Komponente d-Glukuronsäure an.

K. Heß und Lüdtke[43]) konnten bei Fichtenxylan nachweisen, daß in wäßrigem Alkali eine Abhängigkeit des Drehwertes von der Alkalikonzentration besteht. Voß und Bauer[44]) zeigten die gleiche Abhängigkeit des Drehwertes beim s. l. Xylan. Dabei erreichte der Drehwert bei einer Alkalikonzentration von 8% und mehr den höchsten negativen Drehwert, der auch bei steigender Konzentration konstant blieb. Aus diesem Grunde werden alle Drehungen in 2n-NaOH gemacht, um auf diese Weise Vergleichsmöglichkeiten zu haben. Auch beim l. l. Xylan konnte die gleiche Abhängigkeit beobachtet werden.

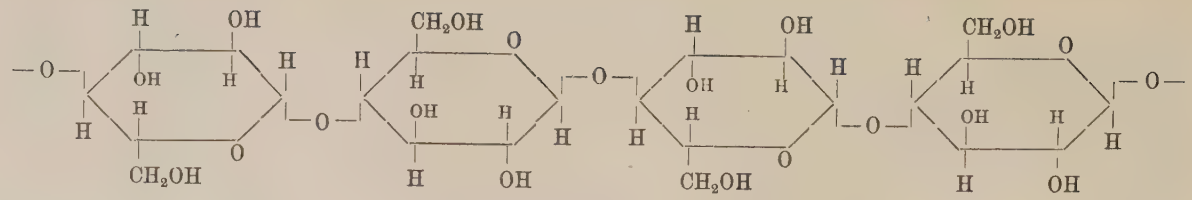
Tabelle Nr. 7.

l. l. Xylan Kirsche

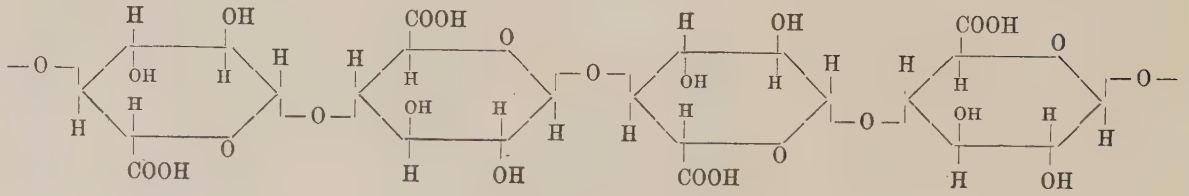
Konzentration der Lauge	$[\alpha]_D$
0,36 %	$-58{,}7^0$
2 %	$-63{,}0^0$
8 % = 2 n	$-65{,}5^0$
10,9 %	$-68{,}7^0$
18 %	$-67{,}0^0$

Die höchsten Drehwerte fanden sich oberhalb einer Konzentration von 8% Alkali und blieben dann konstant. Es ist schwierig, bei den bisherigen Kenntnissen über das Xylan für dieses beschriebene Verhalten eine ausreichende Erklärung zu geben. Zu erörtern wäre der Einfluß der nicht aktiven NaOH. Die Tatsache einer Drehungsänderung bei Anwesenheit nicht aktiver anorganischer Salze ist von E. Rimbach[45]) bei Glukose und Fruktose untersucht worden. Von Bedeutung ist dabei die Feststellung, daß die Drehungsänderungen keineswegs bei bestimmter Konzentration aufhörten und konstant blieben wie es hier beim l. l. Xylan der Fall ist. Da das Xylan Karboxylgruppen enthält, kann man Laktonringe annehmen, die dann unter dem Einfluß des Alkalis aufgehen, wobei

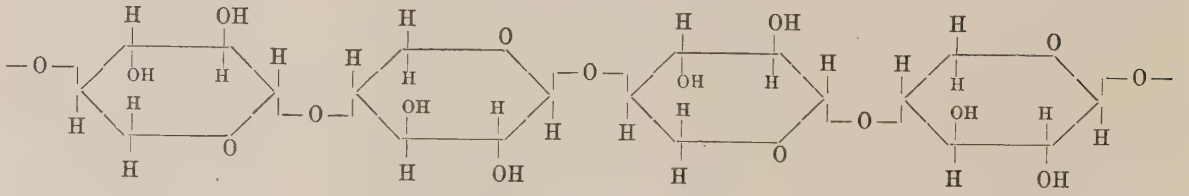
[42]) B. **59**, 1585 (1926); Naturwiss. **14**, 1282 (1926).
[43]) A. **466**, 23 (1928).
[44]) A. **534**, 137/38.
[45]) Zeitschr. phys. Chem. **51**, 473—93 (1905).



Zelluloseschema nach Meyer und Mark



Polyglukuronsäure



Xylan (Haworth 1929).

eine Ringöffnung immer die Drehung nach der negativen Seite verschiebt, wie es die Zucker zeigen. Eine bestimmte Konzentration an Alkali würde imstande sein, alle Ringe zu öffnen, daher die Tatsache, daß der Drehwert schließlich konstant wird. Man müßte aber annehmen, daß auch 2%ige Lauge mit der Zeit die Ringe öffnete, daß also im Polarisationsrohr eine Drehungsänderung zu finden sein müßte. Der Drehwert blieb aber in jeder Lösung, gleich welcher Konzentration, konstant.

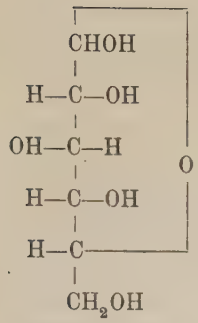
Die Anwesenheit von Hexuronsäuren in Naturstoffen ist schon lange festgestellt worden. d-Glukuronsäure ist bekannt als Bestandteil einiger Saponine (z. B. im Jegosaponin[46]), im Panaxsaponin[47])). Sie wurde in Schößlingen von Bambus[48]) gefunden und konnte von C. G. Schwalbe und G. A. Feldtmann[49]) aus dem Xylan des Strohs erstmalig in geringer Menge als Cinchoninsalz isoliert werden.

Als zweite wichtige Hexuronsäure ist die Galakturonsäure zu nennen. Ihr Vorkommen in den in der Pflanzenwelt weit verbreiteten Pektinstoffen sei hier erwähnt[50]).

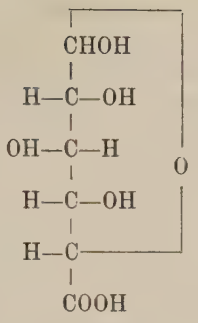
Bei der Aufgabe, die Hexuronsäuren im Xylan zu isolieren, erhob sich die Frage, ob man es hier mit einer Säure, etwa d-Glukuronsäure, oder einem Gemisch von Hexuronsäuren zu tun hatte. 1930 versuchten Meyer und Mark[51]) einen Zusammenhang zwischen Zellulose und Xylan zu finden. Sie nahmen eine Oxydation der außenstehenden CH_2OH-Gruppen der Zellulose zu Karboxylgruppen an, dadurch die Anwesenheit von Polyglukuronsäuren erklärend. Eine Dekarboxylierung konnte dann in bekannter Reaktion zu dem sterisch zu erwartenden 5-Zucker, der d-Xylose, führen. Noch deutlicher werden die Zusammenhänge zwischen d-Glukose, d-Glukuronsäure und d-Xylose, wenn man die Kettenformel schreibt:

---

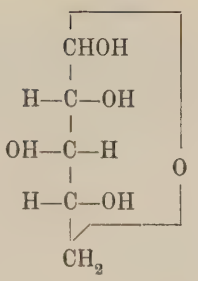
[46]) Matsunami. J. pharm. Soc. Jap. **45**, 87 (1927).
[47]) Aoyama. J. pharm. Soc. Jap. **49**, 100—103 (1929).
[48]) Komatsu. Bull. Chem. Soc. Jap. **2**, 57—60 (1927).
[49]) B. **58**, 1534—39 (1925).
[50]) F. Ehrlich. B. **62**, 1974 (1929); W. H. Dore. Am. Soc. **48**, 232 (1926).
[51]) Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig, 1930.



d-Glukose

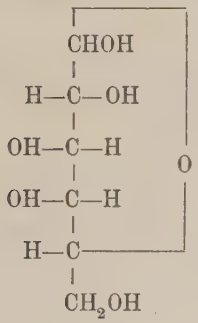


d-Glukuronsäure

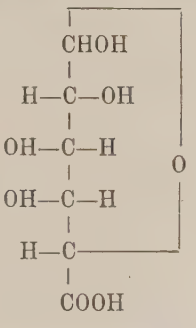


d-Xylose

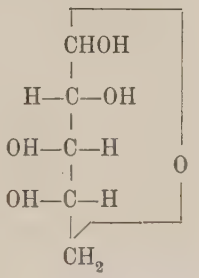
Als aber Haworth im Espartoxylan wie Voß im s. l. Xylan l-Arabinose fanden, wurde die einfache Deutung dieser Zusammenhänge wieder erschwert, hängt doch sterisch die l-Arabinose mit d-Galakturonsäure und d-Galaktose zusammen:



d-Galaktose



d-Galakturonsäure



l-Arabinose

Nimmt man für die Bildung der l-Arabinose die durchaus denkbare Entstehungsweise aus d-Galaktose über die d-Galakturonsäure an, dann war im Xylan eher ein Gemisch der erwähnten Hexuronsäuren zu erwarten als nur das Vorkommen einer Säure. Diese Annahme ließ sich auch bestätigen.

Die Uronsäuren mußten aus dem Xylan in einer Ausbeute gewonnen werden, die in Einklang mit den bereits mitgeteilten Laktonwerten stand. Nur dann ließen sich eindeutige Schlüsse auf die Uronsäuren ziehen.

Die Spaltung der Xylane zur Gewinnung der Uronsäure konnte deshalb nicht wie üblich mit Schwefelsäure vorgenommen werden, da dann nicht die Aussicht bestand, die tatsächlich im Xylan vorhandene Menge an Uronsäuren zu erhalten; denn bei einer Hydrolysentemperatur von 96° wird z. B. Glukuronsäure von 2,5%iger H_2SO_4 schon nach Einwirkung von 1—2 h zu 20—30% zerstört[52]).

O'Dwyer[53]) berechnete sogar den Gehalt an Glukuronsäure im Buchenholzxylan aus der Menge CO_2, die bei der Hydrolyse mit starken Säuren entstand. Als geeignetes Verfahren zur Spaltung erwies sich die von W. Voß[54]) ausgearbeitete Alkoholyse, bei der in 3%iger abs. methanolischer HCl gearbeitet wurde. Die Alkoholyse, die etwa 100 mal schneller vor sich geht als die Hydrolyse, ermöglichte die weitgehendste Schonung der empfindlichen Zuckeranteile und zeigte sich sowohl bei der Spaltung des Rübensaponins wie bei der Spaltung der Xylane als das günstigste Verfahren. Bei der Alkoholyse von Glykosiden tritt bei der Spaltung einer β-glykosidischen Bindung[54]), wie sie in einem natürlichen Glykosid wie dem Rübensaponin vorliegt, eine Waldensche Umkehr ein. Da auch im Xylan die β-glykosidische Verknüpfung der Uronsäuren zu erwarten war, mußte die Alkoholyse die α-Glykoside der Uronsäuren liefern. Aus diesem Grunde wurde in Teil I die Darstellung des α-Methylglykosids der d-Glukuronsäure durchgeführt, die sich bei der Spaltung des Rübensaponins mit β-glykosidischer Verknüpfung vollzog.

Der Gang der Aufarbeitung war folgender: Als Spaltungsprodukte lagen die Methylglykoside der Zucker und die Methylester der α-l-Methyluronsäuren vor. Mit Barythydrat wurden die Ester verseift und in die Bariumsalze übergeführt. Durch deren Unlöslichkeit in abs. Alkohol ließ sich eine fast vollständige Trennung von den Methylglykosiden erreichen.

Es wurden 4 Spaltungen vorgenommen, und zwar vom l. l. Xylan Pflaume, vom l. l. Xylan Kirsche, vom s. l. Xylan Pflaume und vom s. l. Xylan Kirsche.

---

[52]) Link. J. Am. Soc. **52**, 2474 (1930).
[53]) Biochem. Journ. **20**, 656—60 (1927).
[54]) A. **522**, 240—68 (1936).

Tabelle Nr. 8.

	Laktongehalt berechnet aus Tab. 4 u. 6	Drehung des Ba-Salzes	Ausbeute an Lakton, berechnet aus dem Ba-Salz	Aufschlußdauer bei 40°
I l. l. Xylan Kirsche	7,6 g	+72,2°	73 %	74h
II s. l. Xylan Kirsche	3,6 g	+72,9°	42 %	186h
III l. l. Xylan Pflaume	8,5 g	+59,5°	96 %	143h
IV s. l. Xylan Pflaume	4,1 g	+70,8°	48 %	259h

Bei den Spaltungen zeigte sich, daß die s. l. Xylane beinahe die doppelte Zeit für Spaltung brauchten, was man daran erkennen konnte, daß die Alkoholyse das unlösliche Xylan in in Methanol lösliche Produkte überführte. Die schwerere Spaltbarkeit des s. l. Xylans wurde auch bei der fermentativen Spaltung beobachtet[55]). Die lange Spaltungszeit mag dazu beigetragen haben, daß die erhaltenen Mengen an Uronsäurelakton so erheblich tiefer lagen als beim l. l. Xylan. Bemerkenswert waren die hohen Drehwerte der rohen Ba-Salze, die alle über dem für die α-l-Methylglukuronsäure gefundenen Wert lagen (S. 10. $[\alpha]_D = +50°$). Einmaliges Umfällen des Ba-Salzes drückte den Drehwert von +70° auf +58° herab; es wurde aber davon abgesehen, die Ba-Salze bis zu einem konstanten Drehwert umzufällen, denn dadurch konnte die Abtrennung eines Säureanteils bewirkt werden. Aus den Ba-Salzen wurden, getrennt voneinander, die freien Säuren durch Austüpfeln mit H_2SO_4 dargestellt. Diese bildeten in allen 4 Fällen einen gelben Sirup, der sich leicht zum Schaum einengen ließ. Die Lösung in Wasser reagierte sauer gegen Lakmus. Die Analyse einer Säure zeigt deutlich einen Gehalt an Alkohol, der sich sehr schwer durch Trocknen entfernen ließ.

Aus der Lösung der freien Säure von Spaltung I in abs. Alkohol kristallisierte kurz vor Beendigung der Arbeit eine geringe Menge sehr feiner Nadeln aus. Die Nadeln konnten aus 96%igem Alkohol umkristallisiert werden, waren rein weiß und zeigten folgende Daten:

Fp: 186—187° (Braunfärbung und Gasentwicklung. Sintern bei 160°).

$[\alpha]_D^{20} = +71{,}5°$ (Wasser).

---

[55]) W. Voß u. G. Butter. A. **534**, 168.

Die Analyse stimmte auf das Methylglykosid einer Hexuronsäure. Es fehlte noch an Substanz, um diese Säure zu titrieren und in ihr Brucinsalz überzuführen. Die α-l-Methyl-d-glalakturonsäure stellte sie jedenfalls nicht dar, denn diese zeigt $[\alpha]_D = +129{,}9^0$ (W.).

Aus der freien Säure von Spaltung II wurde das Brucinsalz dargestellt. Es gelang aber nicht, dasselbe kristallin zu erhalten wie das Brucinsalz der in Teil I beschriebenen Methylglukuronsäure. Das Brucinsalz konnte nur amorph gewonnen werden. Die Analyse zeigte Werte, die für ein Brucinsalz einer Methyluronsäure stimmten mit einem Wassergehalt, der 2 Mol H_2O entsprach. Auffallend war die Drehung des amorphen Salzes mit $[\alpha]_D^{22} = +26{,}3^0$, die erheblich über dem Drehwert des bereits dargestellten Brucinsalzes mit $+2{,}9^0$ lag. Der hohe Wert ließ sich nicht durch die Anwesenheit von Verunreinigungen erklären, auch schloß die Darstellungsweise die Gegenwart freier Uronsäure aus. Die hohe Drehung des Brucinsalzes wie der Ba-Salze schien die bereits ausgesprochene Vermutung zu bestätigen, daß im Xylan ein Gemisch von Uronsäuren vorliegt. Um die so schonend gewonnenen Uronsäuren des Xylans weiter charakterisieren zu können, bedarf es jetzt der präparativen Darstellung weiterer Brucinsalze von l-Methylhexuronsäuren.

Ehe die Frage der Uronsäuren weiter verfolgt wurde, sollte die Anwesenheit von l-Arabinose im s. l. Xylan bestätigt, im l. l. Xylan bewiesen werden. Bei der Spaltung mit methanolischer Salzsäure waren nach Abtrennung der Säuren die Zucker als ein Gemisch von Methylglykosiden vorhanden, die nach einem von W. Voß[36]) vorgeschlagenen Verfahren durch Extraktionen mit Essigester getrennt werden sollten, und zwar sollte β-Methyl-d-xylosid verhältnismäßig leicht aus den Essigesterlösungen auskristallisieren, während β-Methyl-l-arabinosid ungelöst oder in der Mutterlauge zurückblieb. Nach Hydrolyse mit H_2SO_4 war dann die Arabinose mit dem von J. v. Braun[56]) empfohlenen Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin als Dihydrazon nachzuweisen.

Es zeigte sich aber bald, daß die Trennung auf diesem Wege nicht gelang. Das aus Essigester auskristallisierende rohe β-Methylxylosid zeigte völlig falsche Drehwerte. E. Fischer[57]) gibt für das β-Xylosid $[\alpha]_D = -65{,}8^0$ (Wasser) an. Gefunden wurde:

---

[56]) B. **43**, 1502 (1910).
[57]) B. **28**, 1157 (1895).

I. $[\alpha]_D^{22} = +91{,}6^0$

II. $[\alpha]_D^{21} = +88{,}7^0$

III. $[\alpha]_D^{20} = +70{,}8^0$; $71{,}7^0$

IV. $[\alpha]_D^{20} = +80{,}0^0$.

Es war natürlich möglich, durch mehrmaliges Umkristallisieren zum β-Methyl-d-xylosid zu gelangen und frühere Befunde zu bestätigen. Die hohen Drehwerte des rohen Xylosids blieben anfangs ungeklärt, doch ließ der Methoxylgehalt von 19,3%, der dem theoretischen Wert von 18,9% für das Glykosid einer Pentose sehr nahe kommt, bald den Verdacht aufkommen, daß auch erhebliche Mengen von β-Methyl-l-arabinosid mit auskristallisiert waren ($[\alpha]_D = +246{,}4^0$)[58].

Die von den Essigesterextraktionen übriggebliebenen sirupartigen Reste wurden hydrolysiert. Aus ihrem Drehwert und Reduktionsvermögen nach Bertrand ließ sich ihr Gehalt an Zucker berechnen, wobei die Anwesenheit von l-Arabinose ($[\alpha]_D = +105{,}5^0$) und d-Xylose ($[\alpha]_D = +19^0$) vorausgesetzt wurde. Die hohen Drehwerte zeigten deutlich den Gehalt eines höher als Xylose drehenden Zuckers an, aber als mit dem Braunschen Dihydrazin die Arabinose gefällt werden sollte, traten auch nach Tagen nicht die geringsten Mengen des gelben Hydrazons auf.

Getrennt voneinander wurden nun die Essigestermutterlaugen der 4 Spaltungen hydrolysiert. Ihr Gehalt an Xylose und Arabinose wurde, wie oben beschrieben, bestimmt.

Tabelle Nr. 9.

Mutterlauge von Spaltung	Arabinose	Xylose
I	0,24 g	2,04 g
II	0,10 g	1,55 g
III	0,66 g	3,08 g
IV	0,19 g	1,41 g

Sie zeigten einen geringen Gehalt von Arabinose, der sich auch wirklich in allen 4 Fällen durch die Darstellung des Dihydrazons bestätigen ließ. Diese Befunde zeigten deutlich, daß durch die

[58]) Hudson. Am. Soc. 47, 265 (1925).

Essigesterextraktionen keine glückliche Trennung der Arabinose von der Xylose erreicht worden war. Bei den aus den Mutterlaugen gewonnenen Hydrazonen wurde das aus Sp. III (l. l. Xylan Pflaume) stammende Arabinosederivat durch Umfällen fast weiß und kristallin erhalten und durch Stickstoffgehalt und Schmelzpunkt als solches erkannt. Beim l. l. Xylan Kirsche (Sp. I) waren die ausgefallenen Hydrazonmengen nur gering. Die Schmelzpunkte der Hydrazone von Sp. II und IV stimmten mit den Angaben für die amorphe Verbindung überein, der Stickstoffgehalt des Dihydrazons von Sp. IV (s. l. Pflaume) war bei dem noch unreinen Produkt zu niedrig: 9,3% N (berechnet 10,77% N). Mit Recht konnte jetzt der Hauptteil der Arabinose im auskristallisierten Rohxylosid von der hohen positiven Drehung gesucht werden. Zu diesem Zweck wurden die Glykoside in 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert und in deren Lösung die Menge von Arabinose wiederum aus Drehwert und Reduktionsvermögen ermittelt und ihre Anwesenheit durch Bildung des Dihydrazons bestätigt.

Tabelle Nr. 10.

	Rohxylosid	Arabinose berechnet	Dihydrazon
l. l. Xylan Sp. I	3 g	0,19 g	Gelb, amorph. Fp: 185°
s. l. Xylan Sp. II	10 g	0,62 g	Gelb, amorph. Fp: 184° Umkristallisiert: Flache rechteckige Plättchen, die in Rosetten zusammenliegen: 10,51% N

Somit konnte trotz der verwickelten Verhältnisse bei der Aufarbeitung l-Arabinose in den l. l. und s. l. Xylanen von Kirsche und Pflaume nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Arabinose im l. l. Xylan wurde dieses mit 4%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Der Gehalt an Arabinose erwies sich hier als erheblich größer als im s. l. Xylan, für das Voß und Bauer das konstante Verhältnis Arabinose : Xylose wie 1:8 fanden. Aus Reduktionsvermögen und Drehung errechnete sich beim l. l. Xylan Pflaume das Verhältnis Arabinose : Xylose wie 1:1,5. Bei dieser Berechnung ließ sich ein kleiner Fehler nicht vermeiden, der durch die Anwesenheit der Uronsäuren bedingt war, die als Ba-Salze einen Einfluß auf die Drehung ausübten. Da aber die Uronsäuren bei der Hydrolyse zum größten Teil zerstört werden und ihre Ba-Salze (wie z. B. Ba-Salz der d-Glu-

kuronsäure mit $[\alpha]_D = +17{,}5°$) sicher nicht hochdrehend sind, konnte ihr Einfluß auf die Drehung nur sehr gering sein. Die Reduktionswerte von Hexuronsäuren liegen bei den Cu-Zahlen der gewöhnlichen Zucker. Demnach dürfte sich das gefundene nicht ganzzahlige Verhältnis Arabinose : Xylose nur unwesentlich verschieben. Es bekräftigte die Annahme, daß das l. l. Xylan nicht einheitlich ist, wie bereits aus den verschiedenen Drehwerten und dem schwankenden Laktongehalt geschlossen wurde. Der hohe Gehalt an Arabinose rechtfertigte ferner die Charakterisierung des l. l. Xylans als „pektinartig", eine Bezeichnung, die von W. Voß[59]) geprägt wurde. (Auch bei dieser Hydrolyse konnte die Arabinose als die Dihydrazonverbindung nachgewiesen werden.)

Nachdem im s. l. Xylan von Pflaume, Kirsche, Buche und Walnuß das ganzzahlige Verhältnis 1:8 von Arabinose:Xylose festgestellt worden war, war die Frage zu erörtern, wie die Arabinose in der Xylankette eingebaut war. Haworth[35]) nimmt für das Espartoxylan eine Kette von 18—20 Xylopyranose-Gliedern an, deren Endglieder die Arabinose als Furanose bilden soll. Zur Klärung des Arabinoseeinbaues im s. l. Xylan wurde die Methode der stufenweisen Hydrolyse angewendet. Dabei wurde die Hydrolyse in regelmäßigen Abständen von 1 h unterbrochen, das Hydrolysat aufgearbeitet und das ungespaltene Xylan erneut der Hydrolyse unterworfen. Wenn die Arabinose in der Xylankette gleichmäßig eingebaut war, d. h. auf 8 Xylosemoleküle 1 Arabinosebaustein kam, dann war anzunehmen, daß alle Hydrolysate ein konstantes Verhältnis Arabinose:Xylose aufwiesen. Saß dagegen die Arabinose an exponierter Stelle, sei es an den Endgliedern der Kette oder als Seitenkette, dann mußten die Anteile an Arabinose in den Hydrolysaten Unterschiede zeigen.

Tabelle Nr. 11.

Zeit		(l = 1 dm)	Gesamt-mg Cu
I	1 h	— 2,0°	1485
II	1 h	— 0,7°	1044
III	1 h	— 0,62°	698
IV	1 h	— 0,54°	483
V	1 h	— 0,32°	271

[59]) A. 534, 114.

Tabelle 11 zeigt die Drehwerte und das Gesamtreduktionsvermögen der auf 10 ccm eingeengten Hydrolysate.

Auffällig war die Tatsache der Linksdrehung, mit deren Abklingen auch die Reduktionswerte absanken. Die Annahme, daß hier in Lösung gegangenes s. l. Xylan die positive Drehung freier Spaltzucker überdeckte, ließ sich schlecht mit den fallenden Reduktionswerten in Einklang bringen. Vielmehr sei hier auf die jüngste Arbeit von Haworth [60]) über Espartoxylan verwiesen. Er spaltete mit Oxalsäure die Arabinose von der Xylankette ab und erhielt ein arabinosefreies Xylan, das Fehlingsche Lösung reduzierte. Er gibt die Drehung des methylierten Produktes mit $-91{,}2^{0}$ an, so daß die Annahme einer ebenfalls noch hoch negativen Drehung für das reduzierende Xylan berechtigt ist.

Zur völligen Spaltung mußten die 5 Lösungen noch je 5^{h} hydrolysiert werden. Dann ergaben sich aus Drehung und Reduktion folgende Werte für das Verhältnis Arabinose zu Xylose:

Tabelle Nr. 12.

I	1 : 3,4
II	1 : 8,0
III	1 : 10,6
IV	1 : 12,1
V	1 : 13,0

Diese Werte zeigten deutlich die leichte Abspaltbarkeit der Arabinose im Gegensatz zur Xylose. Ein regelmäßiger Einbau der Arabinose im s. l. Xylan ist demnach nicht anzunehmen. Der Befund deutet vielmehr auf eine Anordnung der Arabinose an leicht angreifbarer Stelle hin. Feststellungen, ob auch im s. l. Xylan die Arabinose in furoider Form vorliegt, wären für die weitere Strukturerforschung von Wichtigkeit.

Eine leichte Abspaltbarkeit der Uronsäuren konnte ebenfalls, wenn auch nur qualitativ, bei der Stufenhydrolyse beobachtet werden. Da die Uronsäuren beim Aufarbeiten als Ba-Salze anfielen, kennzeichnete die Menge Bariumsulfat, die bei der 2. Hydrolyse mit Schwefelsäure ausfiel, die Uronsäuren der einzelnen Hydrolysate. Es zeigte sich, daß in der Lösung I und II weitaus die größte Menge der Hexuronsäuren bereits abgespalten war, während die Lösungen IV und V nur noch Spuren enthielten.

[60]) Soc. 1937, 1983—88.

B. Experimenteller Teil.

I. Gewinnung von α-l-Methyl-d-glukuronsäure.

1. Darstellung von Saponin aus getrocknetem Schaum.

Zur Verarbeitung gelangte getrockneter Schaum vom Rücknahmewasser der Zuckerfabrik Maltsch. Er war von schwarzgrauer Farbe und ließ sich leicht pulvern.

a) Versuche zur Gewinnung von Rohsaponin.

α) Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniak und Alkohol. 70 g Schaum wurden 24 h der Einwirkung von 75 ccm konz. NH_3-Lösung, 300 ccm 96%igem Alkohol und 200 ccm Wasser überlassen. Nach dem Filtrieren der dunklen Lösung konnten durch Eindunsten in flachen Schalen 5,5 g eines gelben Pulvers erhalten werden.

Aschegehalt:

E = 0,1286 g 0,0055 g Asche = 4,28%

Uronsäuregehalt:

E = 0,1219 g V_0 = 3,05 ccm CO_2 19,7% Lakton.

Der Rückstand wurde weiter mit 1000 ccm NH_3-haltigem Wasser ausgelaugt. In der Lauge war jetzt ein Produkt mit höherem Aschegehalt zu erwarten. Man erhielt 6 g gelbbraune Substanz.

Aschegehalt:

E = 0,2269 g 0,0175 g Asche = 7,71%

Uronsäuregehalt:

E = 0,1833 g V_0 = 7,44 ccm CO_2 31,9% Lakton.

Schließlich blieb der Rückstand mit 400 ccm 96%igem Alkohol stehen. Dabei konnten noch 1,8 g eines braunen Pulvers gewonnen werden, das eine stark positive Naphtoresorcin-Reaktion gab.

Insgesamt wurden aus 70 g Schaum 13,3 g oder 19% an Rohsaponin isoliert.

Das Produkt mit 31,9% Lakton wurde auf Stickstoffgehalt geprüft:

E = 0,3153 g 0,37ccm n/10 HCl 0,16% N.

β) Extraktion mit 96%igem Alkohol. 70 g des gepulverten Schaumes wurden im Heißextraktionsapparat mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung lieferte beim Eindampfen 10 g eines gelben Sirups.

Aschegehalt:

E = 0,2885 g 0,0069 g Asche = 2,39%

Uronsäuregehalt:

E = 0,1718 g V_0 = 1,55 ccm CO_2 7,1% Lakton.

Die Extraktion mit Alkohol lieferte 14,3% an Rohsaponin mit geringem Laktongehalt.

γ) Aufarbeitung mit NaOH. 20 g Schaum wurden je 24 h der Einwirkung überlassen von

1. 1000 ccm 1%iger NaOH,
2. 1000 ccm 2%iger NaOH,
3. 1000 ccm 1%iger NaOH,
4. 2000 ccm 1%iger NaOH.

Die Lösungen wurden mit HCl gerade kongosauer gemacht. Das ausgefallene Rohsaponin wurde abzentrifugiert, gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Man erhielt

1. 1,85 g hellgelb,
2. 1,25 g hellgelb,
3. 1,50 g braun,
4. 0,85 g grau.

Aschegehalt von 1.

E = 0,3033 g 0,0243 g Asche = 8,2%

Uronsäuregehalt von 1.

E = 0,1586 g V_0 = 6,34 ccm CO_2 31,4% Lakton.

Aschegehalt von 4.

E = 0,5996 g 0,0816 g Asche = 14,37%

Uronsäuregehalt von 4.

E = 0,1793 g V_0 = 2,07 ccm CO_2 9,1% Lakton.

20 g Schaum ergaben 5,45 g Rohsaponin; das sind 27,15% des Schaumes.

δ) 46 g Schaum blieben mit einer Lösung von 1000 ccm Wasser, 1000 ccm 96%igem Alkohol und 60 g NaOH 24 h stehen. Dabei fiel

ein voluminöser Niederschlag nach dem Ansäuern mit HCl. Er stellte ein sehr helles, nur schwach gelbliches Produkt dar.

Aschegehalt:

E = 0,3033 g 0,0918 g Asche = 30,3 %

Uronsäuregehalt:

E = 0,1488 g V_0 = 3,80 ccm CO_2 20,2 % Lakton.

ε) 20 g Schaum wurden 24 h mit 1000 ccm einer 1,33 %igen Sodalösung behandelt. Die Sodalösung enthielt die einer 1 %igen Natronlauge äquivalente Natriummenge. Mit HCl fielen 0,9 g Rohsaponin, also nur halb so viel wie in Versuch γ.

b) Gewinnung von Rohsaponin durch Behandeln des Schaumes mit Natronlauge.

3273 g getrockneter Schaum wurden mit 650 l einer 1 %igen Natronlauge 24 h stehengelassen. Mit verdünnter Salzsäure wurde das entstandene Na-Salz des Saponins wieder zersetzt. Das ausgefallene freie Saponin setzte sich bald zu Boden. Nach dem Absaugen der darüber stehenden Flüssigkeit wurde der Saponinschlamm zentrifugiert und gewaschen. Das Trocknen geschah an der Luft auf Tontellern an der Zentralheizung. Die bräunlich-graue Masse war etwas schmierig und ließ sich nicht pulvern. Sie wurde 12 h im Heißsoxleth mit niedrig siedendem Petroläther (50—70) extrahiert. Die Lösung enthielt wenige Gramm eines gelben Öls (Maschinenöl?). Jetzt erhielt man das Rohsaponin als trockenes braunes Pulver, das die unangenehme Eigenschaft hatte, schon in ganz geringen Mengen die Schleimhäute von Hals und Nase empfindlich zu reizen.

Uronsäuregehalt des Rohsaponins:

E = 0,1712 g V_0 = 6,06 ccm CO_2 27,8 % Lakton.

Aschegehalt des Rohsaponin:

E = 1,5677 g 0,1233 g Asche = 7,88 %.

Beim Veraschen trat ein intensiver Geruch nach brennendem Horn auf.

c) Reinigung des Rohsaponins.

3273 g Schaum lieferten beim Behandeln mit Natronlauge 658 g Rohsaponin. Diese wurden mit 96 %igem Alkohol ausgekocht, bis nichts mehr in die Lösung ging. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, bis die Lösung stark konzentriert war; dann ließ man in Porzellanschalen an der Luft völlig eindunsten. In Gestalt eines gelben Pulvers wurden 363,6 g sog. Äthanolsaponin erhalten.

Aschegehalt:

E = 0,234 g 0,0138 g Asche = 5,89 %

Uronsäuregehalt:

E = 0,139 g V_0 = 5,546 ccm CO_2 31,1 % Lakton.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand war dunkelbraun.

Aschegehalt des Rückstandes:

E = 0,2543 g 0,029 g Asche = 11,41 %

Uronsäuregehalt des Rückstandes:

E = 0,1817 g V_0 = 2,78 ccm CO_2 12,0 % Lakton.

363 g Äthanolsaponin wurden mit 3700 ccm Methylalkohol versetzt und unter wiederholtem Umrühren 24 h stehen gelassen. Ohne die Lösung zu filtrieren, gab man noch 18,5 l Äther hinzu. Dabei fiel ein feiner, amorpher Niederschlag, der sich in der Aufschlämmung des Saponinrückstandes besser zusammenballte als in der klaren methanolischen Lösung, in der er äußerst schlecht filtrierbar ausfiel. Die ätherisch-methanolische Lösung wurde eingeengt und eingedunstet. Dabei ergab sich ein hellgelbes Saponin von 224 g.

Aschegehalt:

E = 0,1217 g 0,0025 g Asche = 2,06 %

Uronsäuregehalt:

E = 0,1329 g V_0 = 6,00 ccm CO_2 35,5 % Lakton

Wassergehalt des lufttrockenen Saponins:

E = 1,2174 g 0,0828 g Wasser = 6,8 %

Spezifische Drehung in Methanol (getrocknet bei 110° i. V. über P_2O_5):

E = 0,1126 g E + L = 6,328 g d = 0,79

l = 0,5 dm $\alpha^{20} = +0{,}18°$

$[\alpha]_D^{20} = +25{,}6°$

Schmelzpunkt: 205—206° (k.) unter Sintern, Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

2. Versuche, das Saponin kristallin zu erhalten.

a) Saponin wurde in Methylalkohol gelöst. Das Lösungsmittel ließ man sehr langsam verdunsten. Das Saponin blieb amorph und zeigte unter gekreuzten Nikols keine Aufhellung.

b) Saponin wurde in Alkohol gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Zum Filtrat tropfte in der Hitze Wasser gerade bis zur beginnenden Trübung. Beim langsamen Erkalten fiel das Saponin rein weiß aus. Die Substanz zeigte zwar Aufhellung unter ge-

kreuzten Nikols, doch erfolgte bei Drehung keine Auslöschung. Ein kristallines Gefüge war nicht zu erkennen.

c) Saponin wurde in Eisessig unter Behandlung mit Aktivkohle gelöst. Mehrfaches Umfällen aus heißem, verdünntem Eisessig und Alkohol lieferte zwar ein weißes Produkt, das aber keine Kristallstruktur erkennen ließ.

3. Die Spaltung des Saponins durch Alkoholyse.

18,64 g wasserfreies Saponin wurden in 186 ccm 3,1%iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst. Die klare dunkelrote Lösung blieb in einer mit einer Ligatur versehenen weithalsigen Stöpselflasche 144 h bei 40° stehen. Bereits nach 12 h schied sich langsam hellgelbes Aglukon aus. Nach der Spaltung wurde vom ausgefallenen Genin abfiltriert. Das Filtrat entsäuerte man mit frisch bereitetem, mit Methanol befeuchteten Silberkarbonat. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen Silbersalze wurde die Lösung im Vakuum auf 80 ccm eingeengt, wobei erneut Aglukon ausfiel. Beim Verdünnen mit Wasser auf etwa 300 ccm fiel der Rest des Aglukons aus, zum Teil als schwarzer, schmieriger Sirup. Die wäßrige Lösung schäumte außerordentlich stark, was auf Spuren ungespaltenen Saponins zurückzuführen war. Um die Lösung im Vakuum zum Sirup einzudampfen, mußte dauernd in etwa 50%iger methylalkoholischer Lösung gearbeitet werden, wodurch sich das Schäumen völlig verhindern ließ. Flockige Ausscheidungen und Trübungen beim Einengen konnten durch wiederholtes Filtrieren über wenig Aktivkohle beseitigt werden. Beim Einengen wurden Temperaturen von 40° nicht überschritten.

Tabelle Nr. 13.

Übersicht über die Spaltungen durch Alkoholyse.

	Einwaage an wasserfreiem Saponin	Temperatur	Zeit	Beschaffenheit des Genins	Theoretische Menge an errechnetem Methylglukuronsäuremethylester	Menge des Zuckerteils als gewichtskonstanter Sirup	Ausbeuten in %
1	18,64 g	40°	144h	Amorph	8,35 g	5 g	60
2	93,2 g	38°	156h	Weiße Nadeln in Rosetten	41,7 g	33 g	79,1
3	81,15 g	20°	378h	z. T. kristallin	36,3 g	20,5 g	56,5

Der Sirup von Versuch 1 wie von Versuch 3 wurde einer 48stündigen Nachveresterung mit 3%iger methanolischer Salzsäure unterworfen. Aufarbeitung wie oben.

4. Die Darstellung und Identifizierung der Oleanolsäure.

a) Darstellung von Azetyloleanolsäure.

3 g des amorphen Sapogenins wurden mit 10 g entwässertem Natriumazetat und 63 ccm Anhydrid 2 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten goß man den gesamten Kolbeninhalt in kaltes Wasser. Unter Wärmeentwicklung zersetzte sich langsam das Anhydrid. Inzwischen hatte sich die Azetylverbindung in Nadeln ausgeschieden. Sie wurde abgesaugt und bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches mit Wasser ausgewaschen. Die gelblichen Nadeln wurden zuerst aus heißem, 80%igem Alkohol unter Verwendung von Aktivkohle, dann aus 96%igem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadeln, die im Vakuum über P_2O_5 bei 64° getrocknet wurden.

Schmelzpunkt: 262—263° (k.).

Spezifische Drehung in Chloroform:

$E = 0{,}0636\,g \qquad E + L = 9{,}0391\,g \qquad d = 1{,}488$

$l = 2\,dm \qquad \alpha^{20} = +1{,}55°$

$[\alpha]_D^{20} = +74{,}7°$

b) Verseifung des Azetylderivates zur Oleanolsäure.

3,3 g Azetyloleanolsäure wurden in 300 ccm einer 5%igen methylalkoholischen Kalilauge 3 h auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt und mit Salzsäure gerade kongosauer gemacht. Dabei fielen weiße Flocken aus, die beim Ausschütteln mit Äther in Lösung gingen. Aktivkohle entfärbte den Äther, der mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der weiße Rückstand mit 96%igem Alkohol aufgenommen, dem in der Hitze solange Wasser zutropfte, bis die Kristallisation gerade einsetzte. Nach dem Erkalten saugte man die Kristalle ab und kristallisierte noch zweimal aus 96%igem Alkohol um: Weiße verfilzte Nädelchen. Bis zur Gewichtskonstanz bei 130° getrocknet.

Schmelzpunkt: 303° (k.) nach vorherigem Sintern.

Spezifische Drehung in Chloroform:

$E = 0{,}0612\,g \qquad E + L = 13{,}0487\,g \qquad d = 1{,}488$

$l = 1\,dm \qquad \alpha^{20} = +0{,}55°$

$[\alpha]_D^{20} = +78{,}9°$

c) Versuch einer Veresterung der Oleanolsäure.

0,5 g reine Oleanolsäure wurden in 5%iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 18 h am Rückflußkühler gekocht. Danach war der Schmelzpunkt der Substanz überhaupt nicht gesunken. Auch eine Mischprobe mit reiner Säure zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Demnach hatte eine Veresterung nicht stattgefunden.

d) Darstellung des Monobromlaktons der Oleanolsäure.

2 g kristallisierte Oleanolsäure wurden in 100 ccm heißem Methanol gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wurde in CCl_4 aufgelöstes Brom zugetropft, bis das überschüssige Brom die Lösung gelb färbte. Dazu gab man 400 ccm Äther. Ausschütteln mit Wasser bewirkte völlige Entfernung des Methylalkohols. Durch Behandeln mit Barythydratwasser ließ sich die nicht umgesetzte Oleanolsäure aus dem Äther entfernen, wobei sich die ätherische Lösung stark aufhellte. Mit Wasser wurde nachgewaschen; der Äther trocknete schließlich über $CaCl_2$. Beim Abdestillieren des Äthers schied sich das Bromlakton bereits in Nadeln aus. Die Substanz wurde aus heißem 96%igem Alkohol unter Verwendung von Aktivkohle zur Reinigung umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde erneut zum Sieden erhitzt, wobei solange Wasser zutropfte, bis die entstehende Trübung gerade noch verschwand. Dadurch konnte noch eine zweite Kristallisation gewonnen werden. Die Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert und zuerst über $CaCl_2$, dann im Vakuum über P_2O_5 bei 78° getrocknet.

Schmelzpunkt: 242,5° (k.).

Spezifische Drehung in Chloroform:

$E = 0{,}0887\,g \qquad E + L = 7{,}9575\,g \qquad d = 1{,}488$

$l = 2\,dm \qquad \alpha^{20} = +2{,}11°$

$[\alpha]_D^{20} = +63{,}6°$

Brombestimmung: E = 0,0894 g 0,0322 g AgBr

15,0% Br

Berechnet für $C_{30}H_{47}O_3Br$ (534,9): 14,9% Br.

5. Die Aufarbeitung des Zuckerteils.

a) Umlagerung unter Druck.

4,5 g Zuckersirup wurden in 38 ccm 3%iger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 100° erhitzt.

Anfangsdrehung der Lösung im 1 dm-Rohr: $+7{,}18°$
Drehung nach 5 h: $+5{,}72°$
Drehung nach 18 h: $+2{,}89°$
Drehung nach 38 h: $+2{,}95°$.

Nach 38 h wurde die Lösung mit Silberkarbonat entsäuert. Versuche, den erhaltenen Sirup durch Lösen in Methanol und vorsichtiges Ausfällen mit Äther zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Stets schied sich ein gelbes Öl aus, das sowohl beim Stehen im Eisschrank wie beim langsamen Eindunsten im $CaCl_2$-Exsikkator nicht kristallisierte.

b) Reinigung des Zuckersirups von Beimengungen.

Nach wochenlangem Stehen, auch nach wiederholtem Reiben und Anrühren mit Methanol und Äther, wurde der bei der Spaltung erhaltene Sirup nur trübe. Es zeigten sich zwar kristalline Abscheidungen, die allerdings als Kochsalzkristalle erkannt wurden.

Spezifische Drehung in Methanol:

$E = 0{,}1077$ g $E + L = 8{,}231$ g $d = 0{,}79$
$l = 2$ dm $\alpha^{20} = +1{,}26°$
$[\alpha]_D^{20} = +61°$ (zur Einwage wurde der Sirup bei 34° i. V. über P_2O_5 getrocknet).

Der Zuckersirup wurde mit Azeton gut durchgerührt, bis nichts mehr in Lösung ging. Ungelöst blieben 14,6% des Sirups als eine weißgelbe, feste Substanz, die stark hygroskopisch war und an der Luft sofort zerfloß. Sie trocknete über Schwefelsäure zu einer spröden, teilweise glasigen Masse, die beim Veraschen auf dem Pt-Spatel anorganische Bestandteile zeigte.

Aschegehalt (getrocknet bei 60° i. V. über Pentoxyd):

$E = 0{,}1814$ g 0,0535 g Asche = 29,48%

Spezifische Drehung in Methanol:

$E = 0{,}1327$ g aschefreie Substanz $E + L = 8{,}3227$ g
$l = 2$ dm $d = 0{,}79$ $\alpha^{20} = +2{,}35^0$
$[\alpha]_D^{20} = +93{,}5^0$

Der in Azeton lösliche Sirup war von hellroter Farbe und reduzierte nur sehr schwach Fehlingsche Lösung.

Spezifische Drehung in Methanol (getr. bei 34° i. V. P_2O_5):

$E = 0{,}1398$ g $E + L = 7{,}1594$ g $d = 0{,}79$
$l = 2$ dm $\alpha^{20} = +1{,}74^0$
$[\alpha]_D^{20} = +56{,}5^0$

Methoxylgehalt (getr. bei 34° i. V. P_2O_5):

$E = 0{,}0292$ g 15,94 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$
28,2% CH_3O

Berechnet für Methylglukuronsäuremethylester $C_8H_{14}O_7$:
27,9% CH_3O.

c) Verseifung des Methylesters und Darstellung des Bariumsalzes der l-Methylglukuronsäure.

11,3 g gereinigter Sirup wurden in 500 ccm einer kalt gesättigten Barythydratlösung gelöst. Die rötlich gelbe Flüssigkeit blieb 24 h bei 20° stehen. Danach leitete man zur Entfernung überschüssigen Barythydrates 2 h lang CO_2 in die Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Bariumkarbonates war die Lösung hellgelb. Sie trübte sich bald wieder an der Luft, ohne daß erneutes Einleiten von CO_2, auch in die erwärmte Lösung, das fortwährende langsame Ausfallen von Bariumkarbonat beschleunigt hätte. Die Lösung wurde bei 30—40° auf ein geringes Volumen eingedampft und klar filtriert. Beim Zusatz von Alkohol fiel das Bariumsalz schwach gelb aus. Nach dem Absaugen konnte durch Einengen der Mutterlauge mit erneutem Zusatz von Alkohol eine zweite Menge gewonnen werden. Das Salz war amorph und hygroskopisch. Ausbeute: 8 g Ba-Salz.

Ba-Bestimmung (getr. i. V. 60° P_2O_5):

$E = 0{,}0583$ g 0,0303 g $BaSO_4$
30,6% Ba.

Der Bariumgehalt für ein Salz der Formel $C_{14}H_{22}O_{14}Ba$ berechnet sich zu 24,95%.

Spezifische Drehung im Wasser:

E = 0,1001 g E + L = 9,6645 g l = 2 dm

$\alpha^{21} = +1{,}03^0$

$[\alpha]_D^{21} = +50^0$.

Das Ba-Salz wurde wiederum umgefällt und wie oben getrocknet.

Ba-Gehalt: E = 0,0996 g 0,0506 g $BaSO_4$
29,9% Ba.

Methoxylgehalt: E = 0,0309 g 6,04 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$
10,1% CH_3O (berechnet 11,3% CH_3O).

CO_2-Gehalt: E = 0,0989 g V_0 = 7,18 ccm CO_2
14,3% CO_2 (berechnet: 16,0% CO_2).

Es wurden erneut Ba-Salze dargestellt, umgefällt und gereinigt. Dabei ergaben sich noch folgende Analysenwerte:

31,4% Ba	9,4% CH_3O
31,7% Ba	—
31,6% Ba	11,2% CH_3O
32,2% Ba	—
26,9% Ba	11,0% CH_3O
26,9% Ba	—

Die beiden letzten Werte stammten von aus Mutterlaugen gewonnenen Ba-Salzen.

Um ein reines Salz zu gewinnen, wurde folgender Versuch gemacht: 1,35 g Ba-Salz versetzte man in wässeriger Lösung tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure, bis ein äußerst geringer Überschuß an Säure vorhanden war. Darauf wurde soviel Barythydrat zugegeben, daß seine Menge zur Neutralisation der freien Methoxysäure nicht ganz ausreichte. Das bei dieser Darstellung erhaltene Bariumsalz zeigte einen Ba-Gehalt von 31,3%.

(E = 0,0488 g 0,0259 g $BaSO_4$)

d) Die Darstellung des Brucinsalzes der α-l-Methyl-d-glukuronsäure.

3,5 g Ba-Salz wurden mit verdünnter Schwefelsäure ausgetüpfelt, daß die Lösung nur noch einen Hauch von $Ba^{\cdot\cdot}$ enthielt. Über wenig Aktivkohle ließ sich das $BaSO_4$ leicht abfiltrieren. Die wäßrige Lösung dampfte man im Vakuum bei 35° bis auf 10 ccm ein. Auf Zusatz von 50 ccm Alkohol fielen geringe Mengen von Bariumsalz aus, die abfiltriert wurden. Weiteres Einengen der

Lösung lieferte einen gewichtskonstanten Sirup von 2,35 g mit schwach gelber Farbe.

Zur Darstellung des Brucinsalzes wurden 0,9 g der freien Säure in 40 ccm Wasser gelöst, mit 2,2 g Brucin versetzt und $^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbade auf 96° gehalten. Dabei färbte sich die anfangs beinahe farblose Lösung stark dunkelgelb; das Brucin ging bis auf geringe Reste in Lösung. Die heiße Flüssigkeit wurde auf 0° abgekühlt und filtriert. Zur völligen Entfernung des freien Brucins schüttelte man zweimal mit Chloroform aus, wobei auch die gelbe Färbung ins Chloroform überging. Nachdem die wäßrige Lösung bei 45° bis auf 15 ccm eingeengt war, kristallisierten spontan farblose Nadeln aus. Vorsichtiges Zutropfen von Azeton bis auf 40 ccm vermehrte zwar die Kristallmenge nicht, doch war am nächsten Tage die ganze Lösung zu einem Kristallbrei von feinen Nadeln erstarrt. Ausbeute: 0,5 g weißes Brucinsalz. Es wurde aus Azeton-wasser umkristallisiert und im Vakuum bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Schmelzpunkt: 184° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Spezifische Drehung im Wasser:

E = 0,1007 g E + L = 5,881 g l = 2 dm

$\alpha^{22} = +0{,}1°$

$[\alpha]_D^{22} = +2{,}9°$

C- und H-Bestimmung:

E = 3,829 mg 7,977 mg CO_2 56,8% C

2,264 mg H_2O 6,6% H

N-Bestimmung:

E = 13,545 mg 0,51 ccm N_2

(t = 23,5°)

(b_0 = 752 mm) 4,3% N

Methoxylbestimmung:

E = 31,35 mg 8,74 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ 14,4% CH_3O

Berechnet für $C_7H_{12}O_7 \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 2\,H_2O$ (638,3):

56,4% C; 6,6% H; 4,4% N; 14,6% CH_3O.

II. Über das l.l. und s.l. Xylan.

1. Die Darstellung von Skelettsubstanzen nach E. Schmidt.

Die Samenschalen von Kirsche und Pflaume wurden zu einem groben Pulver gemahlen und 24 h mit E 13 extrahiert, um Fette,

Wachse und Harze zu beseitigen. Zu jedem Aufschluß wurden je 220 g gereinigte Substanz verwendet. Zur Einwirkung kamen 65 bis 70 l einer 0,27%igen ClO_2-Lösung, die 337 g Pyridin enthielt. In einem großen Steinguttopf wurde das Reaktionsgemisch 28 Tage gut gerührt. Danach ließ man absetzen und konnte dann unbedenklich 50—60 l absaugen, ohne zu filtrieren. Zum Rest goß man einige Liter Alkohol und erreichte dadurch, daß sich jetzt die Skelettsubstanz leicht und bequem auf ein Leinwandläppchen absaugen ließ. Durch mehrmaliges Aufschlämmen in Alkohol, später in Äther konnten Pyridin und Wasser aus der Skelettsubstanz entfernt werden. Nach dem Waschen mit Äther fielen die Skelettsubstanzen als rein weiße Pulver an.

2. Die Gewinnung, Reinigung und Charakterisierung von l.l. und s.l. Xylanen.

Jede Skelettsubstanz wurde fünfmal mit je 1 l 0,2%iger Natronlauge 24^h auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die ersten 2 l waren regelmäßig stark gelb gefärbt und reagierten gegen Lakmus völlig neutral, da das Natrium völlig zur Bildung des Na-Xylans aufgebraucht war. Die Lösungen wurden vorsichtig mit verdünnter HCl neutralisiert und je 5 l auf etwa 250 ccm bei 40° eingeengt. Bei Zusatz von 2 l Alkohol und etwas Äther fielen die l.l. Xylane ziemlich gut filtrierbar als schwach gelbe Substanzen aus. (Die gelben alkoholischen Lösungen wurden von Pflaume gesammelt und verarbeitet. Siehe S. 43.)

Es wurden insgesamt 5 Aufschlüsse durchgeführt: Aufschluß II und VI von Kirsche, III, IV, V von Pflaume.

Ungereinigtes l.l. Xylan Kirsche VI:

18,32% H_2O
10,34% Asche

Drehung in 2n-NaOH:

Die Einwagen sind immer auf wasser- und aschefreie Substanzen berechnet. Die Wasserbestimmungen aller Xylane mußten gesondert bei 100° vorgenommen werden, da bei dieser Temperatur schon eine leichte Gelbfärbung auftrat.

$E = 0{,}10092$ g $E + L = 4{,}06$ g $d = 1{,}09$
$l = 0{,}5$ dm $\alpha^{21} = -0{,}81°$
$[\alpha]_D^{21} = -59{,}8°$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1135$ g $V_0 = 4{,}66$ ccm CO_2 32,2% Lakton.

Ungereinigtes l.l. Xylan Pflaume V:

4,7% H_2O
11,49% Asche

Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1007$ g $\quad E + L = 5{,}6378$ g $\quad d = 1{,}09$
$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{22} = -0{,}55^0$
$[\alpha]_D^{22} = -56{,}5^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1247$ g $\quad V_0 = 3{,}93$ ccm CO_2 $\quad 24{,}8\%$ Lakton.

Die Gewinnung der s. l. Xylane geschah durch je sechsmaliges Extrahieren der bereits vom l. l. Xylan befreiten Skelettsubstanzen mit 1 l einer 5% igen Natronlauge, die 3% Kochsalz enthielt, um zu verhindern, daß Zellulose in die Lösung ging. Die alkalischen Lösungen wurden wie oben neutralisiert und eingeengt auf je 600 ccm. Mit Alkohol fielen dann Xylan und Kochsalz gemeinsam aus zu einem Produkt, das etwa 90—95% Kochsalz enthielt. Dieses wurde erst einige Tage gegen destilliertes Wasser dialysiert, um die größte Menge Kochsalz zu entfernen und dann erst der Elektrodialyse unterworfen (Apparatur beschrieben bei W. Voß. A. **534**,151).

Man erhielt dabei die s. l. Xylane zum Teil an der Anodenseite der Membrane als Gallerte, zum andern Teil in kolloider Lösung. Mit Alkohol wurden sie als weiße amorphe Massen ausgefällt und nach 24 h reichlich mit Alkohol und Äther gewaschen.

s. l. Xylan Kirsche II: 11,22% H_2O; 0,2% Asche.

Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1507$ g $\quad E + L = 6{,}625$ g $\quad d = 1{,}09$
$l = 2$ dm $\quad \alpha^{24} = -4{,}31^0$
$[\alpha]_D^{24} = -86{,}9^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}2764$ g $\quad V_0 = 6{,}51$ ccm CO_2 $\quad 18{,}5\%$ Lakton.

s. l. Xylan Kirsche VI: 11,84% H_2O; 0,2% Asche.

Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1432$ g $\quad E + L = 4{,}9633$ g $\quad d = 1{,}09$
$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{21} = -1{,}36^0$
$[\alpha]_D^{21} = -86{,}5^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}2166$ g $\quad V_0 = 5{,}09$ ccm CO_2 $\quad 18{,}5\%$ Lakton.

s. l. Xylan Pflaume IV: 11,74% H_2O; 0,56% Asche.

Drehung in 2 n-NaOH:

$E = 0{,}1157$ g $E + L = 4{,}3486$ g $d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\alpha^{23} = -2{,}72^0$

$[\alpha]_D^{23} = -93{,}8^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1963$ g $V_0 = 3{,}86$ ccm CO_2 15,5% Lakton.

s. l. Xylan Pflaume III (mit HOCl in Berührung gekommen durch Platzen einer Membrane):

7,63% H_2O; 0,66% Asche.

Drehung in 2 n-NaOH:

$E = 0{,}15095$ g $E + L = 6{,}4202$ g $d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\alpha^{22} = -2{,}39^0$

$[\alpha]_D^{22} = -93{,}3^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1957$ g $V_0 = 3{,}91$ ccm CO_2 15,7 % Lakton.

s. l. Xylan Pflaume III: 8,1% H_2O; 0,31% Asche.

Drehung in 2 n-NaOH:

$E = 0{,}1602$ g $E + L = 4{,}9663$ g $d = 1{,}09$

$l = 0{,}5$ dm $\alpha^{22} = -1{,}64^0$

$[\alpha]_D^{22} = -93{,}3^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1959$ g $V_0 = 4{,}17$ ccm CO_2 16,7% Lakton.

Drehung eines s. l. Xylans von Bauer ($[\alpha]_D = -91{,}2^0$) nach 1½ Jahren in 2 n-NaOH:

11,24% H_2O; 4,7% Asche.

$E = 0{,}0996$ g $E + L = 4{,}3436$ g $d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\alpha^{22} = -2{,}22^0$

$[\alpha]_D^{22} = -88{,}8^0$

Drehung eines s. l. Xylans von Bauer ($[\alpha]_D = -93{,}3^0$) nach 1½ Jahren in 2 n-NaOH:

11,3% H_2O; 3,0% Asche.

$E = 0{,}1463$ g $E + L = 4{,}5018$ g $d = 1{,}09$

$l = 0{,}5$ dm $\alpha^{22} = -1{,}58^0$

$[\alpha]_D^{22} = -89{,}2^0$

Dieses Xylan wurde in Natronlauge gelöst, die Lösung neutralisiert und elektrodialysiert. Mit Alkohol ausgefällt und gewaschen wie oben.

Drehung in 2n-NaOH: 4,97% H_2O; 3,6% Asche.

$E = 0{,}1168$ g $\quad E + L = 6{,}5788$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\quad \alpha^{22} = -1{,}79^0$

$[\alpha]_D^{22} = -92{,}5^0$.

Nach derselben Methode wurde eine Probe des s. l. Xylans Kirsche VI mit $[\alpha]_D = -86{,}5^0$ umgefällt.

Drehung in 2n-NaOH: 7,07% H_2O; 0,61% Asche.

$E = 0{,}1753$ g $\quad E + L = 6{,}8993$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\quad \alpha^{20} = -2{,}43^0$

$[\alpha]_D^{20} = -87{,}7^0$.

Bei der Elektrodialyse der l. l. Xylane entstanden schwach trübe gelbe Lösungen, die vor dem Fällen mit Alkohol noch eingeengt wurden. Die Fällung wurde mit dem vierfachen Volumen Alkohol vorgenommen, wobei sich manchmal das l. l. Xylan sehr langsam und gallertartig abschied. Durch Aufschlämmen in viel Alkohol und Äther ließ es sich allmählich in eine leicht filtrierbare Form überführen. Nach dem Trocknen waren die l. l. Xylane rein weiß.

l. l. Xylan Kirsche II: 6,32% H_2O; 1,93% Asche.

Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}0969$ g $\quad E + L = 5{,}4883$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\quad \alpha^{23} = -1{,}26^0$

$[\alpha]_D^{23} = -65{,}5^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1885$ g $\quad V_0 = 5{,}46$ ccm CO_2 $\quad 22{,}8\%$ Lakton.

l. l. Xylan Kirsche VI: 15,33% H_2O; 3,67% Asche.

Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1046$ g $\quad E + L = 4{,}3505$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{21} = -0{,}82^0$

$[\alpha]_D^{21} = -62{,}6^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1419$ g $\quad V_0 = 4{,}92$ ccm CO_2 $\quad 27{,}2\%$ Lakton.

l.l. Xylan Pflaume III: 8,25% H_2O; 0,75% Asche.
Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1250\,g$ $E + L = 5{,}6535\,g$ $d = 1{,}09$
$l = 1\,dm$ $\alpha^{22} = -1{,}49^0$
$[\alpha]_D^{22} = -61{,}8^0$

Laktongehalt:
$E = 0{,}156\,g$ $V_0 = 4{,}89$ ccm CO_2 24,0% Lakton.

l.l. Xylan Pflaume IV: 8,25% H_2O; 0,62% Asche.
Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}1101\,g$ $E + L = 4{,}8583\,g$ $d = 1{,}09$
$l = 0{,}5\,dm$ $\alpha^{22} = -0{,}71^0$
$[\alpha]_D^{22} = -57{,}5^0$

Laktongehalt:
$E = 0{,}1757\,g$ $V_0 = 5{,}16$ ccm CO_2 23,1% Lakton.

l.l. Xylan Pflaume V: 22,32% H_2O; 1,01% Asche.
Drehung in 2n-NaOH:

$E = 0{,}098\,g$ $E + L = 5{,}2742\,g$ $d = 1{,}09$
$l = 0{,}5\,dm$ $\alpha^{23} = -0{,}67^0$
$[\alpha]_D^{23} = -66{,}1^0$

Laktongehalt:
$E = 0{,}1303\,g$ $V_0 = 3{,}61$ ccm CO_2 21,8% Lakton.

Beim l.l. Xylan Kirsche VI wurde die gelbe alkoholische Fällungslösung des elektrodialysierten Xylans vorsichtig bis zum trockenen Schaum eingeengt. Der gelbe Rückstand wurde mit Äther gewaschen und getrocknet: 1 g = 10% des gefällten l.l. Xylans.

Drehung in 2n-NaOH: 6,38% H_2O; 4,99% Asche.
(Rötlichgelbe Lösung)

$E = 0{,}0921\,g$ $E + L = 5{,}4515\,g$ $d = 1{,}09$
$l = 0{,}5\,dm$ $\alpha^{23} = -0{,}42^0$
$[\alpha]_D^{23} = -45{,}6^0$

Laktongehalt:
$E = 0{,}1483\,g$ $V_0 = 6{,}14$ ccm CO_2 32,5% Lakton.

Auf dem gleichen Wege konnte aus der alkoholischen Fällungslösung des elektrodialysierten l.l. Xylans Pflaume III ein weißer Anteil gewonnen werden, der 20% des gefällten l.l. Xylans betrug.

Drehung in 2 n-NaOH: 6,34% H_2O; 1,03% Asche.

$E = 0{,}1041$ g $\quad E + L = 4{,}7465$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{22} = -0{,}58^0$

$[\alpha]_D^{22} = -48{,}6^0$

Laktongehalt:

$E = 0{,}1506$ g $\quad V_0 = 5{,}72$ ccm CO_2 $\quad 29{,}8\%$ Lakton.

Die alkoholischen Fällungslösungen von S. 38 wurden bei 40° bis zur Trockene eingedampft. Der stark aschehaltige Rückstand wurde elektrodialysiert, wobei Substanz mit gelber Farbe durch die Membrane ging. Aus der elektrodialysierten Lösung wurden 8—9 g eines braunen Pulvers durch Eindampfen gewonnen:

4,8% H_2O; 35,96% Asche.

Laktongehalt:

$E = 0{,}0810$ g $\quad V_9 = 5{,}14$ ccm CO_2 $\quad 49{,}9\%$ Lakton.

Von diesem Produkt wurde eine Alkoholyse durchgeführt. Sie lieferte nur ein braunes Ba-Salz und keine Xylose.

3. Drehung des l. l. Xylans in Natronlauge verschiedener Konzentration.

Substanz: l. l. Xylan Kirsche II. 6,32% H_2O; 1,93% Asche.

In 2%iger NaOH:

$E = 0{,}1383$ g $\quad E + L = 4{,}2454$ g $\quad d = 1{,}024$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{22} = -1{,}05^0$

$[\alpha]_D^{22} = -63{,}0^0$

In 0,36%iger NaOH:

$E = 0{,}1521$ g $\quad E + L = 5{,}0987$ g $\quad d = 1{,}004$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{22} = -0{,}88^0$

$[\alpha]_D^{22} = -58{,}7^0$

In 10,9%iger NaOH:

$E = 0{,}1505$ g $\quad E + L = 6{,}0675$ g $\quad d = 1{,}134$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{21} = -1{,}37^0$

$[\alpha]_D^{21} = -68{,}7^0$

In 18%iger NaOH:

$E = 0{,}1343$ g $\quad E + L = 6{,}0675$ g $\quad d = 1{,}2$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{21} = -0{,}89^0$

$[\alpha]_D^{21} = -67{,}0^0$.

4. Spaltung der Xylane mit methylalkoholischer Salzsäure.

Die Spaltungen wurden in 3%iger methylalkoholischer Salzsäure bei 40° vorgenommen. Dabei gingen die Xylane allmählich in Lösung, die am Ende der Spaltung beim s. l. Xylan gelb, beim l. l. Xylan dunkelrot gefärbt war. Zum Schluß wurden die Lösungen am Rückflußkühler noch ½ h gekocht, nur Spaltung IV wurde noch 24 h länger bei 60° gehalten, da hier der Rückstand am größten blieb.

Tabelle Nr. 14.

	Substanz	Rückstand	Drehung des Rückstandes	Laktongehalt d. Rückstandes
I	30,9 g l. l. Xylan Kirsche	3,3 g	—61,4°	14,2 %
II	19,5 g s. l. Xylan Kirsche	0,8 g		
III	36,8 g l. l. Xylan Pflaume	1,3 g		
IV	29,8 g s. l. Xylan Pflaume	5,5 g	—34,4°	

Rückstand wurde abfiltriert und mit Methanol ausgewaschen.

Drehung von Rückstand IV in 2n-NaOH:

9,69% H_2O; 0,52% Asche.

$E = 0{,}1257$ g $\quad E + L = 5{,}5909$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 1$ dm $\quad \alpha^{22} = -0{,}84°$

$[\alpha]_D^{22} = -34{,}4°$

Drehung von Rückstand I in 2n-NaOH:

5,38% H_2O; 1,8% Asche.

$E = 0{,}2398$ g $\quad E + L = 4{,}5502$ g $\quad d = 1{,}09$

$l = 0{,}5$ dm $\quad \alpha^{21} = -1{,}77°$

$[\alpha]_D^{21} = -61{,}4°$

Laktongehalt:

$E = 0{,}2256$ g $\quad V_0 = 4{,}09$ ccm CO_2 $\quad$ 14,2% Lakton.

5. Gewinnung der Ba-Salze.

Die Spaltungslösungen wurden mit Silberkarbonat entsäuert. Die neutralen Lösungen dampfte man bis zum Sirup ein, der dann in kalt gesättigter Barythydratlösung gelöst wurde und 48 h stehen blieb. Mit CO_2 ließ sich das überschüssige Barium entfernen; da-

bei adsorbierte das Bariumkarbonat Zersetzungsprodukte der Spaltung, denn nach dem Abfiltrieren waren die Lösungen erheblich heller. Diese wurden unter wiederholtem Filtrieren bei 37° zum dünnen Sirup eingeengt. Bei Zugabe von etwa 1 l abs. Alkohol fielen die Ba-Salze der Uronsäuren als amorphe, leicht filtrierbare gelbe Niederschläge beinahe quantitativ aus. Sie wurden zur Bestimmung der Drehung über P_2O_5 i. V. bei 45° getrocknet.

Ba-Salz I: Drehung in H_2O:

E = 0,1195 g E + L = 4,641 g l = 1 dm $\alpha^{22} = +1{,}86°$
$[\alpha]_D^{22} = +72{,}2°$

Ba-Salz II:

E = 0,1069 g E + L = 5,2961 g l = 1 dm $\alpha^{21} = +1{,}47°$
$[\alpha]_D^{21} = +72{,}9°$ (W.)

Ba-Salz III:

E = 0,0708 g E + L = 5,1405 g l = 1 dm $\alpha^{21} = +0{,}81°$
$[\alpha]_D^{21} = +59{,}5°$

Ba-Salz IV:

E = 0,0976 g E + L = 5,0422 g l = 1 dm $\alpha^{21} = +1{,}37°$
$[\alpha]_D^{21} = +70{,}8°$ (W.)

Ba-Salz I wurde aus H_2O mit Alkohol ausgefällt und wie oben getrocknet:

E = 0,0693 g E + L = 5,2241 g l = 1 dm $\alpha^{21} = +0{,}77°$
$[\alpha]_D^{21} = +58{,}0°$ (W.).

6. Gewinnung der freien Methoxyuronsäuren.

Die erhaltenen Ba-Salze wurden getrennt in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis nur noch ein geringer Rest von Ba-Salz in Lösung blieb. Nach Abfiltrieren des $BaSO_4$ wurden die wäßrigen Lösungen zum Sirup eingedampft, der mit abs. Alkohol aufgenommen, filtriert und völlig zum schwach gelben Schaum eingedampft wurde. Zur Analyse wurde der hygroskopische Schaum von Spaltung III über P_2O_5 bei 45° 36 h i. V. getrocknet.

Gefunden: 43,1% C; 6,4% H; 19,5% OCH_3.
Berechnet für l-Methoxyuronsäure:
40,4% C; 5,8% H; 15,0% OCH_3.

Der Gehalt an Alkohol ist deutlich zu erkennen.

Die zum Schaum getrocknete Säure von Spaltung I (l. l. Xylan Kirsche) löste sich klar in abs. Alkohol. Beim Einengen

dieser Lösung kristallisierten langsam feine Nadeln aus, deren Menge sich nur langsam vermehrte. Sie wurden aus 96%igem Alkohol umkristallisiert und waren rein weiß. Getrocknet über H_2SO_4 + KOH und später über P_2O_5 i. V. bei 40°.

C- und H-Bestimmung:

E = 4,862; 4,270 mg — 7,300 mg CO_2 — 40,6% C
6,356 mg CO_2 — 40,9% C
2,616 mg H_2O — 6,3% H
2,432 mg H_2O — 6,0% H

Methoxylgehalt:

E = 22,0 mg — 6,64 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ — 15,6% OCH_3

Drehung in H_2O:

E = 0,051 g — E + L = 4,1182 g — l = 2 dm — $\alpha^{20} = +1{,}77°$

$[\alpha]_D^{20} = +71{,}5°$

Schmelzpunkt: 186—87° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

7. Darstellung des Brucinsalzes.

1,5 g Säure von Spaltung II wurden mit 60 ccm Wasser und 3 g Brucin ½ h auf 96° erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Lösung dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, eingeengt auf 10 ccm und mit dem gleichen Volumen Azeton versetzt. Es schieden sich keine Kristalle aus, Zusatz von mehr Azeton rief eine Trübung hervor, die sich als Öl niederschlug, das auch nach 14 Tagen nicht kristallisierte. Zur Gewinnung des amorphen Salzes wurde mit viel Azeton gefällt, gewaschen und der ausgefallene Niederschlag über H_2SO_4 + KOH bis zur Gewichtskonstanze getrocknet.

Analyse:

E = 11,001 mg — 0,402 ccm N_2 ($t = 19°$ $b_0 = 754$ mm) — 4,2% N

E = 22,37 mg — 6,74 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ — 15,6% OCH_3
28,50 mg — 8,70 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ — 15,8% OCH_3

E = 2,311 mg; 2,647 mg — 7,755 mg CO_2 — 56,1% C
8,974 mg CO_2 — 55,8% C
3,772 mg H_2O — 6,9% H
4,385 mg H_2O — 6,8% H

Berechnet (s. S. 37): 56,4% C; 6,6% H; 4,4% N; 14,6% OCH_3

Drehung in H_2O:

E = 0,1039 g — E + L = 5,1522 g — l = 2 dm — $\alpha^{22} = +1{,}06°$

$[\alpha]_D^{22} = +26{,}3°$

8. Die Identifizierung von l-Arabinose im l.l. und s.l. Xylan.

Bei der Entfernung der Uronsäuren erhielt man die Methylglykoside der Zucker in abs. alkoholischer Lösung. Die Aufarbeitung war bei allen vier Spaltungen gleich. Die alkoholische Lösung wurde zum Sirup eingeengt und viermal mit siedendem wasserfreien Essigester extrahiert. Zu jeder Extraktion wurden 100 bis 200 ccm Essigester verwendet. Da der Sirup schon nach 2 Auskochungen verhornte, wurde er zwischendurch in Methanol gelöst und wieder zum Sirup eingeengt. In den Essigester gingen etwa 75% des Sirups. Die Essigesterlösungen wurden innerhalb 14 bis 20 Tagen langsam auf etwa 100 ccm eingeengt, wobei sich das rohe Xylosid sehr schön kristallin ausschied, und zwar waren anfangs die Kristalle rein weiß, am Schluß schwach gelb und hygroskopisch.

Drehungen der Rohxyloside in Wasser:

Sp. I:

$E = 0{,}1027$ g $\quad E + L = 5{,}0044$ g $\quad l = 1$ dm $\quad \alpha^{22} = +1{,}88^0$
$[\alpha]_D^{22} = +91{,}6^0$.

Sp. II:

$E = 0{,}0723$ g $\quad E + L = 4{,}4847$ g $\quad l = 2$ dm $\quad \alpha^{21} = +2{,}86^0$
$[\alpha]_D^{21} = +88{,}7^0$

Sp. III:

a) $E = 0{,}0625$ g $\quad E + L = 2{,}5717$ g $\quad l = 1$ dm $\quad \alpha^{20} = +1{,}72^0$
$[\alpha]_D^{20} = +70{,}8^0$

b) $E = 0{,}0876$ g $\quad E + L = 3{,}8953$ g $\quad l = 2$ dm $\quad \alpha^{20} = +1{,}72^0$
$[\alpha]_D^{20} = +71{,}7^0$

Sp. IV:

$E = 0{,}1358$ g $\quad E + L = 4{,}2807$ g $\quad l = 1$ dm $\quad \alpha^{2}{}_0 = +2{,}60^0$
$[\alpha]_D^{20} = +82{,}0^0$.

Bei Spaltung III war ohne Erfolg versucht worden, die rein weißen Anteile des Rohxylosids von den gelblich hygroskopischen durch ihre Drehwerte unterscheiden zu können.

Das Rohxylosid von Spaltung I wurde zweimal aus einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Essigester umkristallisiert und zeigte dann folgende Daten:

$E = 5{,}758$ mg $\quad 9{,}319$ mg CO_2 $\quad 44{,}1\%$ C
$\quad 3{,}728$ mg H_2O $\quad 7{,}2\%$ H
$E = 21{,}21$ mg $\quad 7{,}82$ ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ $\quad 19{,}1\%\, CH_3O$

Berechnet für $C_6H_{12}O_5$: 43,9% C; 7,3% H; 18,9% CH_3O.
Drehung in H_2O:

E = 0,089 g E + L = 4,0823 g l = 2 dm $\alpha^{21} = -2,80^0$
$[\alpha]_D^{21} = -64,4^0$

Schmelzpunkt: 155°.

E. Fischer gibt an: $[\alpha]_D^{20} = -65,8^0$ (W.) Fp: 156—157°.
Methoxylgehalt des Rohxylosids von Spaltung I:

E = 31,00 mg 11,54 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ 19,3% CH_3O.

Der Sirup, der nach den Extraktionen mit Essigester übrig geblieben war, wurde in 5%iger Schwefelsäure bei 98° 5—6 h hydrolysiert. Nach dem Entsäuern mit Bariumkarbonat und Klären mit wenig Aktivkohle wurde die Lösung auf ein Volumen von 100 ccm gebracht, von dem das Reduktionsvermögen nach der Methode von Bertrand[61]) und die Drehung bestimmt wurden. In der Annahme, daß ein Gemisch von d-Xylose und l-Arabinose vorlag, wurde aus den erhaltenen Werten der Gehalt an Arabinose errechnet, wobei den Berechnungen die Drehwerte +19° für Xylose und +105,5° für Arabinose zugrunde gelegt wurden.

Tabelle Nr. 15.

	Drehung für l = 1 dm	Reduktionsvermögen	Arabinose (berechnet)	
Sp. I	+1,47°	2 ccm = 51,31 mg Cu	1,34 g	gibt kein Dihydrazon
		5 ccm = 125,2 mg Cu	1,42 g	
Sp. II	+1,51°	3 ccm = 115,39 mg Cu	1,32 g	gibt kein Dihydrazon
Sp. III	+2,15°	1 ccm = 71,12 mg Cu	1,69 g	nicht geprüft
Sp. IV	+2,40°	1 ccm = 83,3 mg Cu	1,85 g	nicht geprüft

Zur Prüfunng auf Arabinose wurden die Lösungen von Sp. I und II auf etwa 15 ccm eingeengt und mit einer Lösung von je 1,5 g Diphenylmethan-dimethyldihydrazin in wenig Eisessig versetzt. (Ein großer Überschuß an Hydrazin ist zu vermeiden, da es sonst zur Bildung eines Arabinose-Monohydrazons kommen kann, das in Alkohol löslich ist[62]).) Die Lösungen färbten sich bald stark

[61]) Bull. (3) 35, 1293 (1906).
[62]) J. v. Braun. B. 58, 2215 (1925).

dunkel, schieden aber kein Dihydrazon aus. Da Sp. III und IV das gleiche Ergebnis erwarten ließen, wurden sie zwecks späterer Prüfung auf d-Glukose nicht erst durch das leicht zersetzliche Dihydrazin verunreinigt.

Die Essigestermutterlaugen der vier Spaltungen wurden mit 5%iger Schwefelsäure wie oben hydrolysiert und aufgearbeitet und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Aus Drehung und Reduktionsvermögen ließ sich ihr Gehalt an Xylose und Arabinose bestimmen.

Tabelle Nr. 16.

	Drehung für l = 1 dm	Reduktionsvermögen	Xylose	Arabinose
Mutterlauge I	+0,65°	3 ccm = 128,77 mg Cu	2,04 g	0,24 g
„ II	+0,78°	3 ccm = 178,57 mg Cu	1,55 g	0,09 g
„ III	+1,28°	1 ccm = 73,34 mg Cu	3,08 g	0,66 g
„ IV	+0,88°	1 ccm = 62,88 mg Cu	1,42 g	0,18 g

Die auf 10 bis 15 ccm eingeengten Lösungen gaben mit essigsaurem Dihydrazin innerhalb 5 Min. bis ½ h das gelbe Hydrazon, das nach 24 h abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde. Lösungen I und II gaben nur wenig Dihydrazon. Das gelbbraune Produkt von Sp. II zeigte einen Schmelzpunkt von 184°.

Mutterlauge III lieferte etwa 1,5 g Rohhydrazon, welches dreimal aus Pyridin mit Alkohol umgefällt wurde. Beim letzten Mal fiel das Hydrazon kristallin und fast weiß aus. Getrocknet über H_2SO_4, dann über P_2O_5 i. V. bei 65°.

E = 10,751 mg 1,008 ccm N_2 10,7% N
(t = 21°; b_0 = 7,47 mm)

Berechnet für CH_2: $[C_6H_4N \cdot (CH_3) \cdot N : C_5H_{10}O_4]_2$: 10,8% N.

Fp: 185—186° unter Aufschäumen. Voß und Bauer geben für das kristalline Produkt 186°, J. v. Braun für das amorphe Produkt 184—185° an.

Mutterlauge IV. Nach dem Umfällen schwach braunes und amorphes Dihydrazon. Fp = 184°.

E = 9,313 mg 0,75 ccm N_2 9,3% N
(t = 20,5°; b_0 = 757 mm).

3 g Rohxylosid von Sp. I wurden 8 h in 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Nach dem Aufarbeiten zeigte die auf 100 ccm gebrachte Lösung folgende Daten:

$\alpha^{21} = +1{,}20^0$ $l = 2$ dm
3 ccm = 129,87 mg Cu. Daraus berechnete sich:
2,12 g Xylose und 0,19 g Arabinose.

Das Dihydrazon fiel aus der auf 5 ccm eingeengten Lösung schon nach 5 Min. aus. Es wurde mit Alkohol gewaschen und aus Pyridin umgefällt: Gelb, amorph. Fp: 185°.

Ebenso wurden 10 g Rohxylosid von Sp. II hydrolysiert.

100 ccm Lösung. $\alpha^{20} = +3{,}64^0$ $l = 2$ dm
1 ccm = 126,76 mg Cu. Daraus berechnet sich:
6,13 g Xylose und 0,62 g Arabinose.

Das Dihydrazon fiel amorph aus. Fp: 184°. Es wurde zweimal aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert und wurde dann in flachen, rechteckigen Plättchen erhalten, die rosettenartig zusammenlagen. Getr. i. V. 68° P_2O_5.

E = 9,205 mg 0,841 ccm N_2 10,5% N
($t = 20^0$; $b_0 = 750{,}5$ mm).

9. Quantitative und qualitative Bestimmung der Arabinose im l.l. Xylan durch Hydrolyse.

2 g l.l. Xylan Pflaume ($[\alpha]_D = -66{,}1^0$; 22,32% H_2O; 1,01% Asche) wurden in 100 ccm 4%iger Schwefelsäure 6 h bei 96° hydrolysiert. Ungelöst blieben braune Flocken. Die dunkelgelbe Lösung wurde ohne vorheriges Filtrieren entsäuert und auf 25 ccm eingeengt.

$\alpha^{20} = +1{,}75^0$ $l = 1$ dm 1 ccm = 65,79 mg Cu.

Daraus berechnet: 0,5 g Xylose und 0,33 g Arabinose.

Die eingeengte Lösung gab ein Dihydrazon, das nach dem Umfällen fast weiß und amorph war.

E = 10,688 mg 0,966 ccm N_2 10,3% N
($t = 20^0$; $b_0 = 742$ mm)
10,702 mg 0,982 ccm N_2 10,5% N
($t = 20{,}5^0$; $b_0 = 745$ mm).

10. Die stufenweise Hydrolyse des s.l. Xylans.

5,3 g s.l. Xylan Pflaume wurden in einem Zentrifugenglas mit 100 ccm 5%iger Schwefelsäure 1 h bei 96° hydrolysiert. Nach dem Zentrifugieren wurde die Lösung abgegossen und das ungespaltene Xylan mit wenig Wasser nachgewaschen. Danach wurde das Xylan erneut mit 100 ccm 5%iger Schwefelsäure 1 h bei derselben Tempe-

ratur hydrolysiert, und dieses Verfahren mußte fünfmal je 1 h wiederholt werden, ehe das Xylan fast völlig in Lösung gegangen war. Die 5 Hydrolysate wurden mit Bariumkarbonat entsäuert und auf je 10 ccm eingeengt.

Lösung I.	(Mittelwerte aus 2 Lösungen von je ½ h)		
	$\alpha^{20} = -2^0$	l = 1 dm	1484 mg Gesamt-Cu.
Lösung II.	$\alpha^{20} = -1{,}84^0$	l = 2 dm	1 ccm = 104,42 mg Cu
Lösung III.	$\alpha^{20} = -1{,}24^0$	l = 2 dm	1 ccm = 69,82 mg Cu
Lösung IV.	$\alpha^{20} = -1{,}08^0$	l = 2 dm	2 ccm = 96,68 mg Cu
Lösung V.	$\alpha^{20} = -0{,}63^0$	l = 2 dm	1 ccm = 27,06 mg Cu

Die 5 Lösungen wurden weiter 5—6 h in je 40 ccm 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert und aufgearbeitet und auf je 10 ccm eingeengt:

Lösung I.	$\alpha^{20} = +7{,}75^0$	l = 2 dm	0,3 ccm = 59,25 mg Cu
Lösung II.	$\alpha^{20} = +1{,}97^0$	l = 1 dm	1 ccm = 129,67 mg Cu
Lösung III.	$\alpha^{20} = +2{,}21^0$	l = 2 dm	1 ccm = 81,28 mg Cu
Lösung IV.	$\alpha^{20} = +1{,}38^0$	l = 2 dm	1 ccm = 53,12 mg Cu
Lösung V.	$\alpha^{20} = +0{,}75^0$	l = 2 dm	1 ccm = 29,68 mg Cu.

Lebenslauf.

Am 27. Dezember 1911 wurde ich in Rawitsch, in der ehemaligen Provinz Posen, als Sohn des Feldwebels Paul Scholz geboren. Vom Jahre 1918 bis 1921 besuchte ich die evangelische Volksschule in Guhrau. Nach 3 Jahren Grundschule trat ich in die Mittelschule zu Guhrau ein, die ich 1927 verließ. Von 1927 bis 1931 war ich Schüler des Reformrealgymnasiums in Glogau. Dort bestand ich 1931 das Abiturientenexamen. Von Ostern 1931 bis zum Sommer 1937 war ich an der Technischen Hochschule zu Breslau eingeschrieben, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 9. September 1937 bestand ich das Diplom-Hauptexamen in der Fachrichtung Chemie mit der Gesamtnote „gut“. Seit dieser Zeit arbeitete ich an meiner Doktorarbeit im Organischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau unter der Leitung von Dr. phil. habil. Walter Voß.